

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica
do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando os materiais
mesoporosos ALSBA-15 e Mo/ALSBA-15

Gabriella Sousa de Melo

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2018

Gabriella Sousa de Melo

Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba (*acrocomia aculeata*) utilizando os materiais mesoporosos AISBA-15 e Mo/AISBA-15

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Química.

Natal, RN
2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Melo, Gabriella Sousa de.

Produção de hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeata*) utilizando os materiais mesoporosos ALSBA-15 E Mo/ALSBA-15 / Gabriella Sousa de Melo. - 2018.

74 f.: il.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Química. Natal, RN, 2018.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Amanda Duarte Gondim.

1. Hidrocarbonetos renováveis - Dissertação. 2. Macaúba - Dissertação. 3. Desoxigenação - Dissertação. I. Gondim, Amanda Duarte. II. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 662.756.3

Gabriella Sousa de Melo

PRODUÇÃO DE HIDROCARBONETOS RENOVÁVEIS A PARTIR DA
DESOXIGENAÇÃO CATALÍTICA DO ÓLEO DE MACAÚBA (*Acrocomia aculeata*)
UTILIZANDO OS MATERIAIS MESOPOROSOS AISBA-15 E Mo/AISBA-15

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-graduação em Química da
Universidade Federal do Rio Grande do
Norte, em cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 26 de julho de 2018.

Comissão Examinadora:



Dra. Amanda Duarte Gondim – UFRN (orientadora)



Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN



Dra. Edjane Fabiula Buriti da Silva – FACULDADE ESTÁCIO DE SÁ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por ter permitido que chegasse até aqui, por se fazer constantemente presente em minha vida, por ter me guiado, me fortalecido e possibilitado a conclusão de mais esta etapa importante. Toda honra e toda glória sejam dadas a Ti, Senhor.

Aos meus pais, Germano e Dulce, por todo amor, dedicação e por todos os sacrifícios realizados para que eu conseguisse concluir mais esta etapa. Devo a vocês todas as vitórias alcançadas. Se cheguei até aqui, foi porque em momento algum vocês duvidaram da minha capacidade. Vocês são meus maiores exemplos de força e coragem.

À minha irmã Geciela, por, desde que nasci, ser minha melhor amiga, pelo amor, carinho e pelo apoio de sempre que, sem dúvida, me encorajaram a enfrentar todos os obstáculos ao longo desta jornada.

Ao meu esposo Rodrigo, por sempre acreditar em mim, nunca me deixar desanimar, por sempre ter uma palavra que me encoraja a seguir em frente. Por todo amor, carinho, dedicação e ajuda na conclusão desta etapa. Você é luz na minha vida.

À Prof^a. Dra. Amanda Duarte Gondim pela confiança em mim depositada, pela orientação, por todos ensinamentos compartilhados, pela paciência e amizade que tornaram possível a conclusão desta dissertação.

A todos que fazem parte do LCP agradeço pelos ótimos momentos de convivência, por toda ajuda e amizade. Agradeço especialmente aos amigos Karol e Vicente por todas as contribuições realizadas.

Agradeço de coração a Isabelle por ter sido uma grande amiga nesses dois anos, por sempre estar disposta a ajudar, por todos os conhecimentos e momentos felizes compartilhados.

Agradeço aos meus queridos sogros Seu Queiroz e Dona Cristina por toda ajuda, e aos demais que de alguma forma contribuíram para a conclusão desta etapa.

Aos participantes da banca **Dra. Edjane Fabiula Buriti da Silva** e ao **Dr. Djalma Ribeiro da Silva** por aceitarem o convite para avaliar esse trabalho, bem como pelas contribuições realizadas.

Ao LABPEMOL pela realização das análises de raios-X.

À fonte financiadora CNPq pela concessão da bolsa de mestrado.

RESUMO

A procura por recursos energéticos renováveis tem levado a um aumento nas pesquisas por biocombustíveis obtidos a partir de óleos vegetais. Nesse contexto, óleos vegetais que não são utilizados para fins alimentícios, como é o caso do óleo de macaúba, tem se mostrado promissores. Para a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir da macaúba, pode ser utilizada a pirólise catalítica que promove a desoxigenação do óleo. Assim, no presente trabalho, foi realizada a síntese do catalisador AISBA-15 e a posterior impregnação com molibdênio visando a desoxigenação catalítica do óleo de macaúba. Os óleos de macaúba puro e esterificado foram caracterizados por índice de acidez, densidade, viscosidade, termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), mostrando resultados semelhantes aos encontrados na literatura. A caracterização dos catalisadores foi realizada por termogravimetria (TGA), difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada a análise de energia dispersiva por raios-X (EDX) e espectroscopia na região do infravermelho por transformada em fourier (FTIR). Os catalisadores apresentaram reflexões no difratograma de raios-X características da estrutura hexagonal P6mm altamente ordenada do material mesoporoso SBA-15, demonstrando que a incorporação com metal não danificou a estrutura da peneira molecular. O espectro de infravermelho mostrou bandas características de materiais do tipo SBA-15, como bandas em 1088 cm^{-1} , 804 cm^{-1} e 467 cm^{-1} referentes aos estiramentos vibracionais assimétrico, simétrico e a deformação da ligação Si-O-Si respectivamente, presente na estrutura do SBA-15. Adicionalmente, verificou-se a presença de uma banda a 964 cm^{-1} associada ao estiramento da ligação Si-OH dos grupos silanóis que compõem a estrutura do material mesoporoso. Foi realizada a análise de termogravimetria acoplada a espectroscopia na região do infravermelho por transformada em fourier que permite avaliar os produtos obtidos a partir da decomposição/volatização do óleo de macaúba por FTIR. As amostras com os catalisadores também tiveram os produtos das suas decomposições avaliados por FTIR. Os resultados obtidos através de TGA-FTIR das amostras com os catalisadores mostraram bandas na faixa de 2400-2250 referente a ligação C=O do grupo CO₂ que permitiram concluir que os catalisadores AISBA-15, e especialmente o Mo/AISBA-15, resultaram na desoxigenação do óleo de macaúba com a consequente produção de hidrocarbonetos.

Palavra-chaves: Hidrocarbonetos renováveis. AISBA-15. Molibdênio. Macaúba. Desoxigenação.

ABSTRACT

The demand for renewable energy resources has led to an increase in the search for biofuels obtained from vegetable oils. On that subject, vegetable oils that are not used for alimentation, such as macauba oil, are promising. In order to obtain renewable hydrocarbons from macauba, catalytic pyrolysis can be used to promote oil deoxygenation. Thus, in the present work, AISBA-15 synthesis and its subsequent impregnation with molybdenum were performed aiming at the catalytic deoxygenation of macauba oil. Pure and esterified macauba oils were characterized by acidity index, density, viscosity, thermogravimetry (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC), showing results similar to those found in the literature. Catalyst characterization was carried out by thermogravimetry (TGA), X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray analysis (EDAX) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The catalysts showed reflections in the X-ray diffraction, which is a characteristic of the highly ordered hexagonal P6mm structure of the mesoporous material SBA-15, showing that the metal incorporation did not damage the molecular sieve structure. Infrared spectrum showed bands that are characteristic of SBA-15 type materials, such as 1088 cm^{-1} , 804 cm^{-1} , and 467 cm^{-1} bands, which refer, respectively, to asymmetric and symmetric stretching vibration and the Si-O-Si bond deformation, present in the structure of SBA-15. Additionally, it was observed the presence of a 964 cm^{-1} band associated with the stretching of the Si-OH bond of the silanols groups that compose the structure of the mesoporous material. Analysis of thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy was carried out, allowing that the products obtained from the decomposition/volatization of macauba oil by FTIR were evaluated. The samples with the catalysts also had the products of their decompositions evaluated by FTIR. The results obtained by TGA-FTIR for the samples with catalysts showed bands in the range of 2400-2250, referring to the C=O bond of the CO₂ group, which led to the conclusion that AISBA-15, and especially Mo/AISBA-15 catalysts, caused the deoxygenation of macauba oil with the consequent production of hydrocarbons.

Keywords: Renewable hydrocarbons. AISBA-15. Molybdenum. Macauba. Deoxygenation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema da tecnologia de aproveitamento da biomassa	16
Figura 2 - Características morfológicas da macaúba. A - Inflorescência; B - Detalhe da inflorescência, flores femininas; C - Cachos; D - Acúleos; E - Copa folhosa e estipe; F - Bainhas retidas no estipe	18
Figura 3 - Parte do fruto da macaúba	19
Figura 4 - Processos de conversão de biomassa em energia	21
Figura 5 - Processos de conversão termoquímica de biomassa.....	22
Figura 6 - Principais produtos de termoconversão	24
Figura 7 - Classificação segundo a IUPAC de materiais em função do tamanho do poro.....	25
Figura 8 - Esquema do mecanismo de formação do MCM-41	26
Figura 9 - Estruturas dos materiais mesoporosos da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50.....	26
Figura 10 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de SBA-15. O tamanho e a morfologia do hexágono altamente ordenado poros em uma disposição 2D (a) com canais longos 1D (b) (grupo plano p6mm) podem ser observados	28
Figura 11 - Visualização do material mesoporoso SBA-15 contendo íon metálico.....	28
Figura 12 - Reação de esteficação de ácidos graxos	31
Figura 13 - Esquema representativo da síntese hidrotérmica do AISBA-15	35
Figura 14 - Difratoograma de raios-X para a estrutura hexagonal SBA-15.....	38
Figura 15 - Curvas TGA das amostras de óleo de macaúba puro e esterificado.....	43
Figura 16 - Curvas DTG das amostras de óleo de macaúba puro e esterificado.....	44
Figura 17 - Curvas DSC do óleo de macaúba puro e esterificado.....	45
Figura 18 - Esquema representativo da remoção do direcionador dos poros de materiais com arranjo mesoporoso hexagonal	46
Figura 19 - Curvas TGA e DTG da amostra de AISBA-15 não calcinada.....	46
Figura 20 - DRX em baixo ângulo da Amostra AISBA-15.....	48
Figura 21 - DRX em baixo ângulo da Amostra Mo/AISBA-15	49
Figura 22 - DRX em alto ângulo da Amostra Mo/AISBA-15	50
Figura 23 - Micrografias do suporte ampliado 5000x (a) AISBA-15 e (b) AISBA-15 e ampliado 10000x (c) AISBA-15 e (d) AISBA-15. Micrografias do suporte impregnado com metal ampliado 5000x (e) Mo/AISBA-15 e (f) Mo/AISBA-15 e ampliado 10000x (g) Mo/AISBA-15 e (h) Mo/ AISBA-15	52
Figura 24 - Espectroscopia de energia dispersiva para o suporte puro (a) AISBA-15 e para o suporte impregnado com o metal (b) Mo/AISBA-15	53
Figura 25 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de AISBA-15 calcinada e não calcinada	54
Figura 26 - TGA-FTIR do óleo de macaúba puro	56
Figura 27 - TGA-FTIR do óleo de macaúba com o catalisador AISBA-15	57

Figura 28 - TGA-FTIR do óleo de macaúba com o catalisador Mo/AlSBA-15	58
Figura 29 - FTIR das amostras de óleo de macaúba puro, com AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15 na temperatura de pirólise	59
Figura 30 - Reação de descarboxilação	60
Figura 31 - TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado.....	61
Figura 32 - TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado com AlSBA-15.....	63
Figura 33 - TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado com Mo/AlSBA-15.....	64
Figura 34 - FTIR das amostras de óleo de macaúba esterificado puro, com AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15 na melhor temperatura de conversão	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Perfil dos ácidos graxos da polpa da macaúba	19
Tabela 2 - Características dos processos e quantidades obtidas dos produtos para diferentes tipos de pirólises	23
Tabela 3 - Características físico- químicas do óleo da polpa de macaúba puro e esterificado	40
Tabela 4 - Curvas TGA do óleo de macauba bruto e esterificado.....	44
Tabela 5 - Porcentagens de variação de massa para o material AISBA-15.....	47
Tabela 6 - Dados referentes às frequências vibracionais observadas e eventos atribuídos para os espectros de amostra de AISBA-15	55
Tabela 7 - Dados referentes às frequências vibracionais observadas e eventos atribuídos para os espectros das amostras de óleo de macaúba puro e esterificado e dos óleos com os catalisadores.....	62

LISTA DE SIGLAS

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AOCS – *American Oil Chemical Society*

ASTM - *American Standards Technical Methods*

a₀ – Parâmetro de rede

DTGA – Diferencial Termogravimetria

DRX – Difração de Raios-X

d(100) – Distância interplanar entre os planos (100)

EDS – Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS)

FTIR – Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier do inglês

Fourier Transform Infrared Spectroscopy

IUPAC – *International Union of Pure and Applied Chemistry*

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

PEO – Óxido de Polietileno

PPO – Óxido de Polipropileno

SBA-15 – *Santa Bárbara Amorphous*

TGA-FTIR – Termogravimetria acoplada a Espectroscopia na região do infravermelho por Transformada de Fourier

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
2. OBJETIVOS	14
2.1 OBJETIVO GERAL	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	14
3. ASPECTOS TEÓRICOS	15
3.1 BIOMASSA	15
3.2 MACAÚBA	17
3.3 TERMOCONVERSÃO	20
3.4 ESTRUTURAS POROSAS DE SILÍCIO	25
3.4.1 <i>Santa Bárbara Amorphous</i> – SBA-15	27
3.4.2 Síntese da sílica mesoporosa SBA-15	29
3.4.3 Catalisadores Bifuncionais	30
3.5 ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS	30
4. MATERIAIS E MÉTODOS	32
4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE MACAÚBA PURO E ESTERIFICADO	32
4.1.1 Índice de Acidez	32
4.1.2 Densidade e Viscosidade	33
4.1.3 Estudo das termodegradações dos óleos de macaúba puro e esterificado	33
4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	33
4.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO	33
4.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO AISBA-15	34
4.3.1 Lavagem, Secagem e Calcinação	36
4.3.2 Impregnação do Catalisador com o metal Molibdênio	36
4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	36
4.4.1 Termogravimetria (TGA)	36
4.4.2 Difração de Raios -X (DRX)	37
4.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	38
4.4.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)	39
4.5 COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE MACAÚBA PURO E ESTERIFICADO SOBRE OS CATALISADORES AISBA-15e Mo/AISBA-15	39
4.5.1 Análise termogravimétrica associada à Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (TGA-FTIR)	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ÓLEO DE MACAÚBA PURO E ESTERIFICADO	40

5.1.1	Termogravimetria (TGA)	42
5.1.2	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	45
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	46
5.2.1	Termogravimetria (TGA)	46
5.2.2	Difração de Raios-X (DRX)	47
5.2.3	Microscopia eletrônica por varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	50
5.2.4	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	53
5.3	COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE MACAÚBA PURO SOBRE OS CATALISADORES AISBA-15 E MO/AISBA-15	55
5.3.1	Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplada a análise termogravimétrica (TGA-FTIR)	55
6.	CONCLUSÕES	66
	REFERÊNCIAS	67

1. INTRODUÇÃO

A economia moderna está crescendo em um ritmo mais acelerado. Combustíveis fósseis à base de petróleo desempenham um importante papel nos setores de transporte e geração de energia, provocando um grande impacto na economia de qualquer país. Por outro lado, é evidente que as fontes de recursos petrolíferos além de esgotáveis, são disponíveis apenas em poucos lugares do mundo, o que causa um monopólio no mercado comercial de combustíveis, resultando em um aumento de preços (ASHOK et al., 2017). Ademais, a queima desses combustíveis gera gases que contribuem para o aquecimento global e outros impactos ambientais. Assim, pesquisas estão sendo realizadas a fim de encontrar fontes de energia alternativas que possam substituir o petróleo.

Nesse contexto, grandes investimentos estão sendo realizados buscando obter biocombustíveis a partir de óleos vegetais que além de possibilitar a redução da poluição atmosférica, promove o desenvolvimento agrícola e o tratamento de resíduos, que, por consequência, proporcionará a existência de novos postos de trabalho, gerando benefícios socioeconômicos (VULTOS, 2012).

Em função da alta produtividade por hectare plantada, as palmeiras são consideradas as matérias-primas mais promissoras e viáveis para este setor (SUAREZ et al., 2009). As palmeiras que não são utilizadas para a produção de alimentos, como a macaúba, são especialmente promissoras (LANES et al., 2014). Todas as partes do fruto da macaúba apresentam potencial econômico de aproveitamento. Assim, a palmeira se mostra propícia para produção com grande aplicação em setores industriais e energéticos, com vantagens sobre outras oleaginosas, principalmente em relação à sua maior rentabilidade agrícola e produção total de óleo (WANDECK, 1988).

Por não apresentar caráter de cultura alimentar, é possível plantar a macaúba em áreas de pastos degradados, sendo possível que esse plantio promova uma restauração dessas áreas. A palmeira macaúba pode, ainda, ser intercalada com outras espécies de plantas, tornando a sua produção em larga escala mais sustentável, conforme exigido pelo setor de bioenergia (SILVA et al., 2016).

O processo de transformação do óleo de macaúba em biocombustíveis envolve o processo de craqueamento ou pirólise que ocorre em temperaturas acima de 350 °C, na presença ou ausência de catalisador. Nesta reação, a quebra das moléculas dos triglicerídeos leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou

cíclicos, tais como alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e aldeídos, além de monóxido e dióxido de carbono e água (SUAREZ et al., 2007).

No entanto, devido à presença de compostos oxigenados nesses combustíveis, diferentemente do petróleo, o qual é composto basicamente por hidrocarbonetos, o seu uso como produto torna-se impraticável, de forma que seriam necessárias adaptações do motor ou o uso desses combustíveis ficaria restrito a pequenas proporções misturadas com derivados de petróleo, o que não seria economicamente viável.

Buscando a resolução dessa problemática, estudos têm investigado muitos catalisadores com a finalidade de se alcançarem altas conversões de óleos, monoésteres e / ou ácidos graxos livres para hidrocarbonetos (SILVA et al., 2016). Assim, materiais mesoporosos do tipo SBA-15 oferecem várias propriedades que os tornam potenciais catalisadores ácidos, destacando suas elevadas áreas superficiais, bem como paredes de poros espessas, proporcionando uma maior estabilidade hidrotérmica. (ZHAO et al., 1998a). Entretanto, para torná-los cataliticamente ativos, em função de suas estruturas serem formadas basicamente por sílica, é necessário à introdução de metais, tais como cobalto, molibdênio, níquel, dentre outros, em suas estruturas.

Diante dessa conjuntura, o objetivo do presente trabalho é obter hidrocarbonetos renováveis a partir do óleo da palmeira macaúba por meio da desoxigenação catalítica do mesmo utilizando para tanto os materiais mesoporosos AISBA-15 e Mo/AISBA-15.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem por finalidade obter hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba na presença dos catalisadores AISBA-15 e Mo/AISBA-15.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

A seguir, podem-se encontrar os objetivos específicos considerados como etapas para alcançar o objetivo geral do trabalho:

1. Sintetizar hidrotermicamente o catalisador AISBA-15;
2. Modificar o AISBA-15 com molibdênio por meio da técnica de impregnação por gotejamento em uma proporção de 10% em relação a massa do suporte;
3. Avaliar as propriedades dos catalisadores e a estabilidade térmica;
4. Realizar a reação de esterificação do óleo de macaúba;
5. Avaliar as propriedades físico-químicas do óleo de macaúba puro e esterificado;
6. Avaliar os produtos de decomposição/volatização do óleo de macaúba puro e esterificado sozinhos e com os catalisadores através das técnicas acopladas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier e termogravimetria (TGA-FTIR);

3. ASPECTOS TEÓRICOS

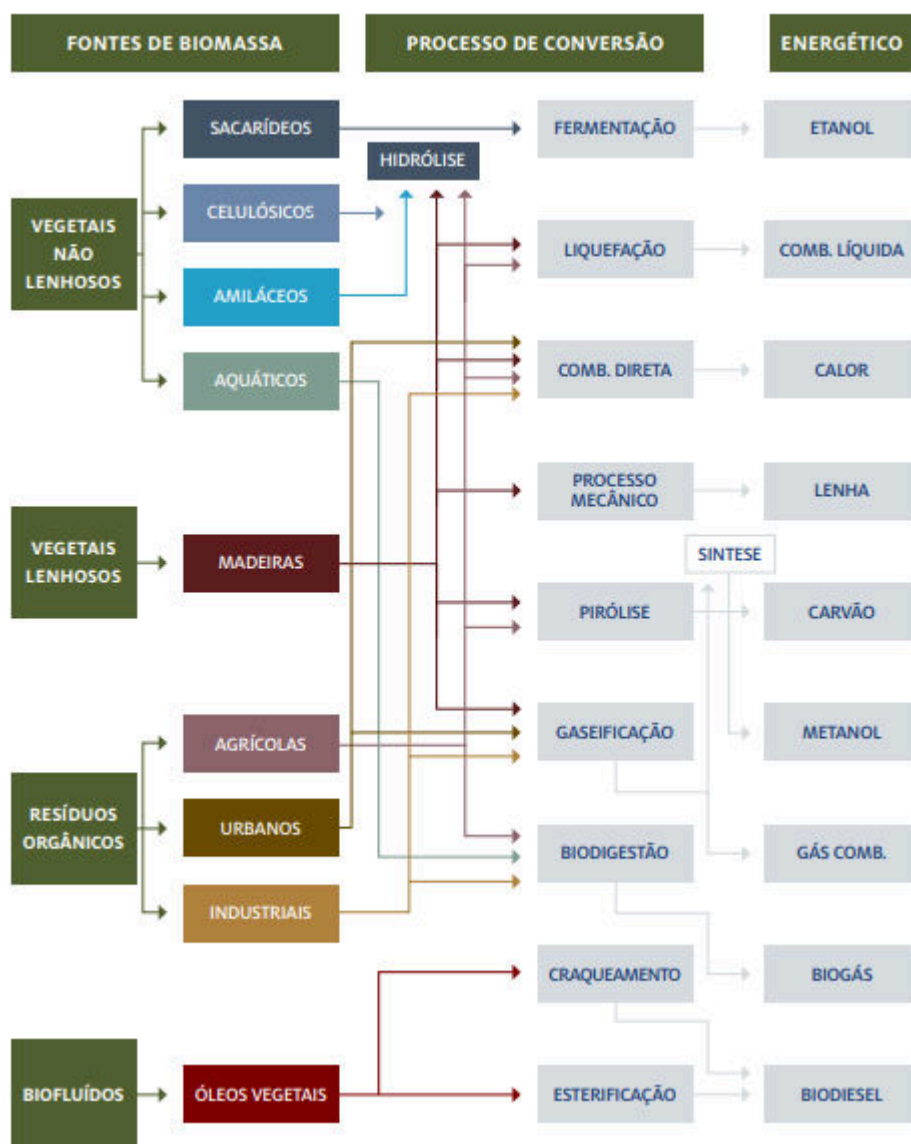
Neste capítulo serão tratadas as fundamentações teóricas necessárias para o entendimento de como esse trabalho foi desenvolvido.

3.1 BIOMASSA

Diante da atual situação ambiental, bem como das consequências que o planeta vem sofrendo em função do uso dos combustíveis fósseis como principal fonte de energia, a busca por fontes alternativas na matriz energética e por combustíveis mais limpos tem ganhado espaço em nível mundial. De modo geral, busca-se que seja possível garantir o desenvolvimento econômico atrelado a inclusão social sem que ocorra uma agressão maior ao meio ambiente e à saúde humana. Uma alternativa para equilibrar este descompasso da utilização de fontes não renováveis, juntamente à questão ambiental é incentivar e fomentar a utilização da biomassa como fonte de energia primária e renovável (BORGES et al., 2016).

A biomassa pode ser definida como toda matéria orgânica, seja de origem animal, vegetal ou microrganismos, suscetível a ser transformada em energia. Podendo ser classificada em dois grandes grupos: (1) biomassa tradicional, composta essencialmente por lenha e resíduos naturais e (2) biomassa moderna, produzida a partir de processos tecnológicos avançados e eficientes. A principal fonte para geração de energia da biomassa está nos resíduos, principalmente nos de origem vegetal. Por meio da biomassa é possível se obter diversas formas de energia. Os seus principais usos como insumo energético são: produção de biocombustíveis sólidos para geração de energia térmica (carvão e resíduos agroflorestais), biocombustíveis líquidos (álcool combustível e biodiesel utilizados em motores a combustão) e geração de energia elétrica (combustão direta, gaseificação, queima de gases, entre outras tecnologias). A biomassa pode ser transformada em energia mediante diferentes processos de conversão (MARAFON et al., 2016; VIEIRA et al., 2014). Na Figura 1, tem-se as fontes de biomassa e os seus principais fins energéticos:

Figura 1 - Esquema da tecnologia de aproveitamento da biomassa



Fonte: AGÊNCIA DE SERVIÇOS PÚBLICOS DE ENERGIA DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO, 2013.

A biomassa é uma das fontes de energia renovável mais abundante, que além de permitir uma menor geração de SO_2 e NO_x apresenta ciclo fechado de carbono, possibilitando a redução das emissões de gás carbônico ao ambiente. Seu uso proporciona um equilíbrio no balanço entre a captura e a emissão de CO_2 no ciclo de geração de energia. Conforme Souza et al. (2016), a biomassa pode ser empregada na geração de diversas fontes de energia, entre elas os biocombustíveis. A ANP (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2015), classifica os biocombustíveis como os combustíveis derivados da biomassa que podem substituir, total ou parcialmente, os derivados do petróleo e do gás natural na geração de energia. O emprego de biocombustíveis derivados

da biomassa, em escala global, poderá representar contribuição aos esforços internacionais para redução das emissões de gases de efeito estufa, por representar alternativa renovável em relação ao uso de combustíveis fósseis (RODRIGUES FILHO; JULIANI, 2013).

No Brasil, a produção de biomassa apresenta um enorme potencial de aproveitamento energético. As condições naturais e geográficas favoráveis, aliadas à grande quantidade de terra agricultável com características adequadas de solo e condições climáticas, fazem do Brasil um dos países que reúne o maior quantitativo de vantagens comparativas para liderar a agricultura de energia (SANTOS; NASCIMENTO; ALVES, 2017).

Dentre as diversas fontes de biomassa disponíveis, os óleos vegetais são exaustivamente pesquisados como fontes de energia renovável, pois possibilita uma geração descentralizada de energia e um forte apoio à agricultura familiar, quando se utilizam oleaginosas específicas para o seu uso final (BORGES et al., 2016).

Uma espécie de biomassa que tem despertando grande interesse como matéria-prima na produção de biocombustíveis trata-se da palmeira macaúba, pois essa apresenta alto teor de óleo no fruto, produção de diversos resíduos energéticos, além de ser uma planta perene, nativa e encontrada em diversos biomas do território brasileiro (EVARISTO et al., 2016).

No próximo tópico serão abordadas as características que tornam a macaúba uma espécie de grande interesse pela comunidade científica para a obtenção de biocombustíveis de qualidade superior.

3.2 MACAÚBA

Culturas clássicas como soja, milho, girassol, amendoim, óleo de palma, dentre outras, podem ser utilizadas para produção de biocombustíveis. Entretanto, o principal uso dessas culturas é como óleos comestíveis (PIRES et al., 2013). Esse fato pode gerar conflitos com a produção de alimentos. A introdução de novas espécies oleaginosas não-comestíveis pode reduzir esse entrave. Diante dessa conjuntura, destaca-se a palmeira macaúba como uma promissora oleaginosa.

A macaúba [*Acrocomia aculeata* (Jacq.) Lodd. ex Martius] é uma palmeira amplamente distribuída na América do Sul e Central (ABREU et al., 2012). No Brasil, a macaúba é considerada a palmeira de maior distribuição, isso porque está presente em todo o território nacional, exceto na região sul, com concentrações em Minas Gerais, Goiás, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul e Ceará (MOTA et al., 2011).

Quanto a sua morfologia, as macaúbas consistem em palmeiras robustas com 10 a 15 m de altura, todavia, há registros de plantas com alturas superiores a 20 m. O estipe varia de 20 a 30 cm de diâmetro, é ereto e esguio, conservando por muitos anos os remanescentes da base das bainhas foliares. Uma de suas características mais relevantes trata-se da presença de acúleos (espinhos) ao longo do estipe, folhas, folíolos, parte do cacho e inflorescência (MOTA et al., 2011). Conforme representado pela Figura 2 a seguir:

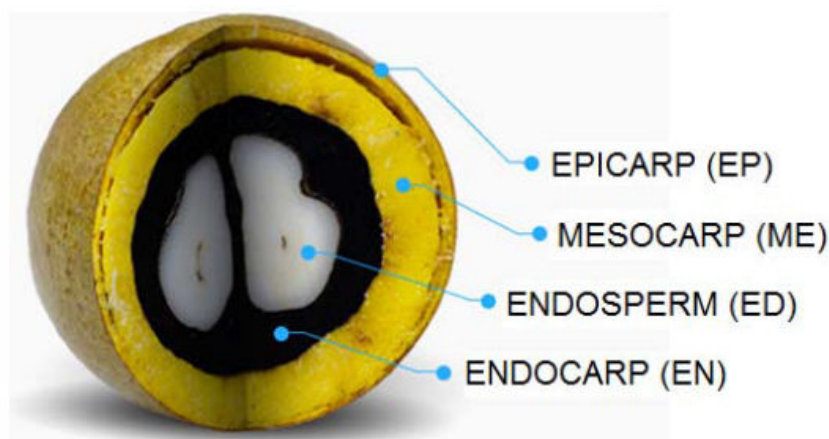
Figura 2 - Características morfológicas da macaúba. A - Inflorescência; B - Detalhe da inflorescência, flores femininas; C - Cachos; D - Acúleos; E - Copa folhosa e estipe; F - Bainhas retidas no estipe



Fonte: MOTA et al., 2011.

A macaúba apresenta frutos do tipo drupa verde-amarelado com 2,5 a 5 cm de diâmetro (IHA et al., 2014). O fruto constitui-se pela casca fibrosa (epicarpo), polpa oleaginosa (mesocarpo), uma castanha que exibe um endocarpo bastante rígido, pétreo, e amêndoa/semente rica em óleo (SILVA, 2017). A Figura a seguir (Figura 3) apresenta um esquema representativo dessas partes:

Figura 3 - Parte do fruto da macaúba



Fonte: ENGINEERING CONFERENCES INTERNATIONAL, 2017.

O óleo de polpa da macaúba apresenta cerca 78% de ácidos graxos de cadeia insaturada, especialmente o ácido oleico, ante cerca de 22% de ácidos graxos de cadeia saturada (GOULART; 2014), enquanto o óleo da semente é composto por aproximadamente 71% de ácidos graxos saturados (CÉSAR et al., 2015). A Tabela 1 traz a composição detalhada de ácidos graxos que compõem o óleo da polpa de macaúba:

Tabela 1 - Perfil dos ácidos graxos da polpa da macaúba

Composição de ácidos graxos	Óleo do mesocarpo (%)			
	(A)	(B)	(C)	(D)
Caprílico (C8)	-	-	-	-
Cáprico (C10)	-	-	-	-
Láurico (C12)	-	-	0,39	-
Tridecanoico (C13)	-	-	-	-
Mirístico (C14)	-	0,03	0,38	0,10
Palmítico (C16)	18,70	16,51	24,60	23,60
Palmitoléico (C16:1)	4,00	2,92	4,27	4,70
Margárico (C17)	-	0,05	-	-
Heptadecenóico (C17:1)	-	0,08	-	-
Estearico (C18)	2,80	2,89	1,08	2,10
Oleico (C18:1)	53,40	67,67	52,57	55,30
Linoleico (C18:2)	17,70	8,82	13,80	12,10
Linolênico (C18:3)	1,50	0,81	2,26	0,70
Araquídico (C:20)	-	0,16	-	0,20
Docosadienóico (C20:2)	-	-	-	0,50
Saturados	21,50	19,64	27,10	26,20
Insaturados	76,60	80,35	72,90	73,40

Fonte: (A) Cetec, 1983; (B) Pimenta et al., 2010; (C) Coimbra e Jorge, 2011; (D) Ocanha e Ferrari, 2011.

Segundo César et al., (2015), as vantagens da macaúba em relação à outras culturas oleaginosas incluem altas taxas de produtividade, semelhante ao óleo de palma, 4-6 toneladas de óleo/ha. Embora comestíveis, o fato de não ser um alimento básico. A palmeira apresenta ainda alta rusticidade e adaptabilidade a diferentes condições edafoclimáticas; tolerância à seca; evolução em maciços adensados (menor risco de pragas e doenças limitantes) e pode ser empregada em sistemas agroflorestais (SILVEIRA, 2014).

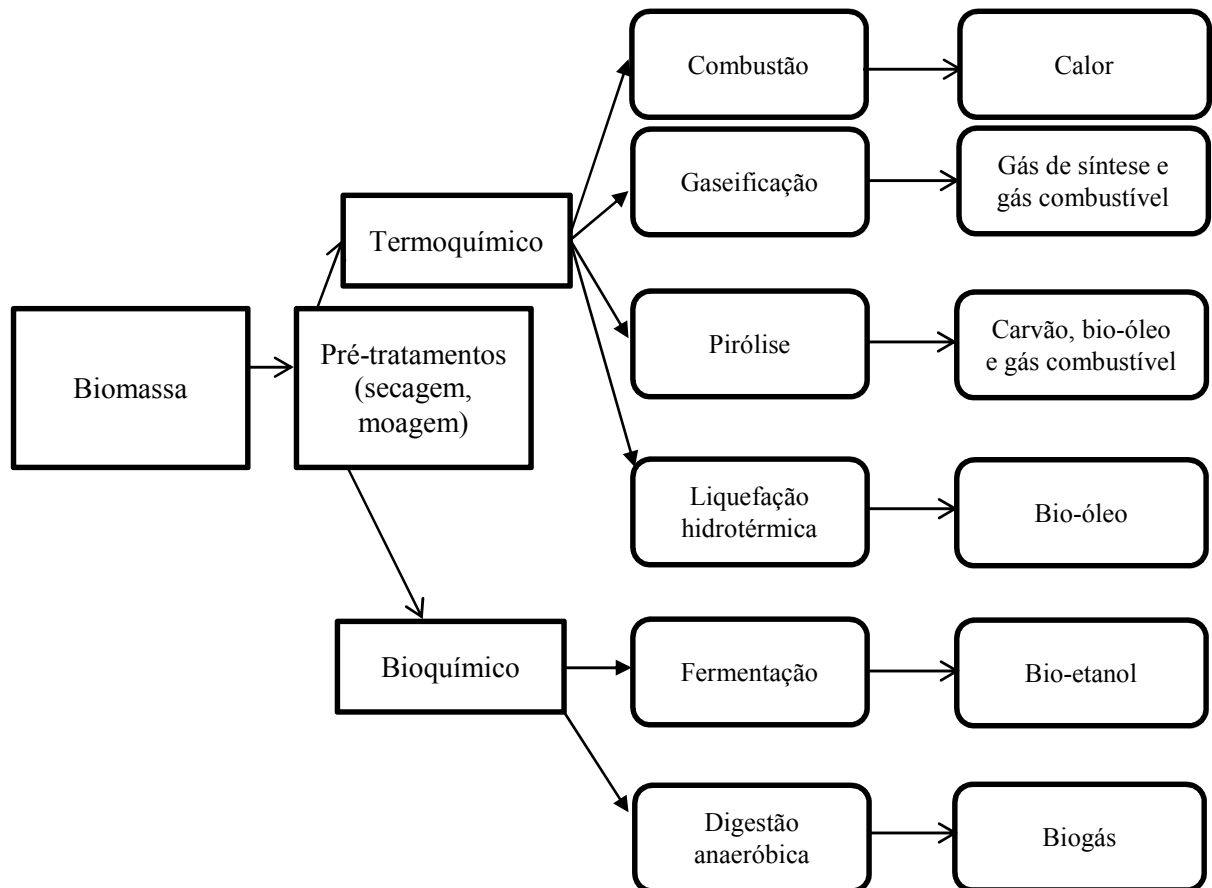
Diante do exposto, a macaúba apresenta todas as características para despontar e fortalecer a produção de biocombustível, pois é uma cultura de elevada sustentabilidade, bem como ser encontrada em praticamente todas as regiões do Brasil. A viabilização das potencialidades dessa espécie fortalece a economia e a agricultura familiar, diante da elevada busca por novas culturas e sua produção (NOBRE et al., 2014).

Existem diversos processos pelos quais se busca a transformação da biomassa macaúba em biocombustíveis. Nesse contexto, processos de termoconversão se mostram especialmente promissores, tendo em vista que fazem uso de tecnologias semelhantes à do refino das frações pesadas do petróleo. Neste trabalho, o processo de termoconversão pirólise será simulado a partir das técnicas acopladas de espectroscopia na região do infravermelho por transformada em fourier com a termogravimetria. Essas técnicas acopladas simulam o processo de pirólise através da obtenção dos seus possíveis produtos.

3.3 TERMOCONVERSÃO

Existem variados processos pelos quais é possível usar biomassa para a geração de energia, sendo esses caracterizados como físico-químicos, bioquímicos ou termoquímicos. A escolha do método dependerá de fatores econômicos, regionais, climáticos, dentre outros. A Figura 4 traz os principais processos bioquímicos e termoquímicos juntamente com seus produtos.

Figura 4 - Processos de conversão de biomassa em energia



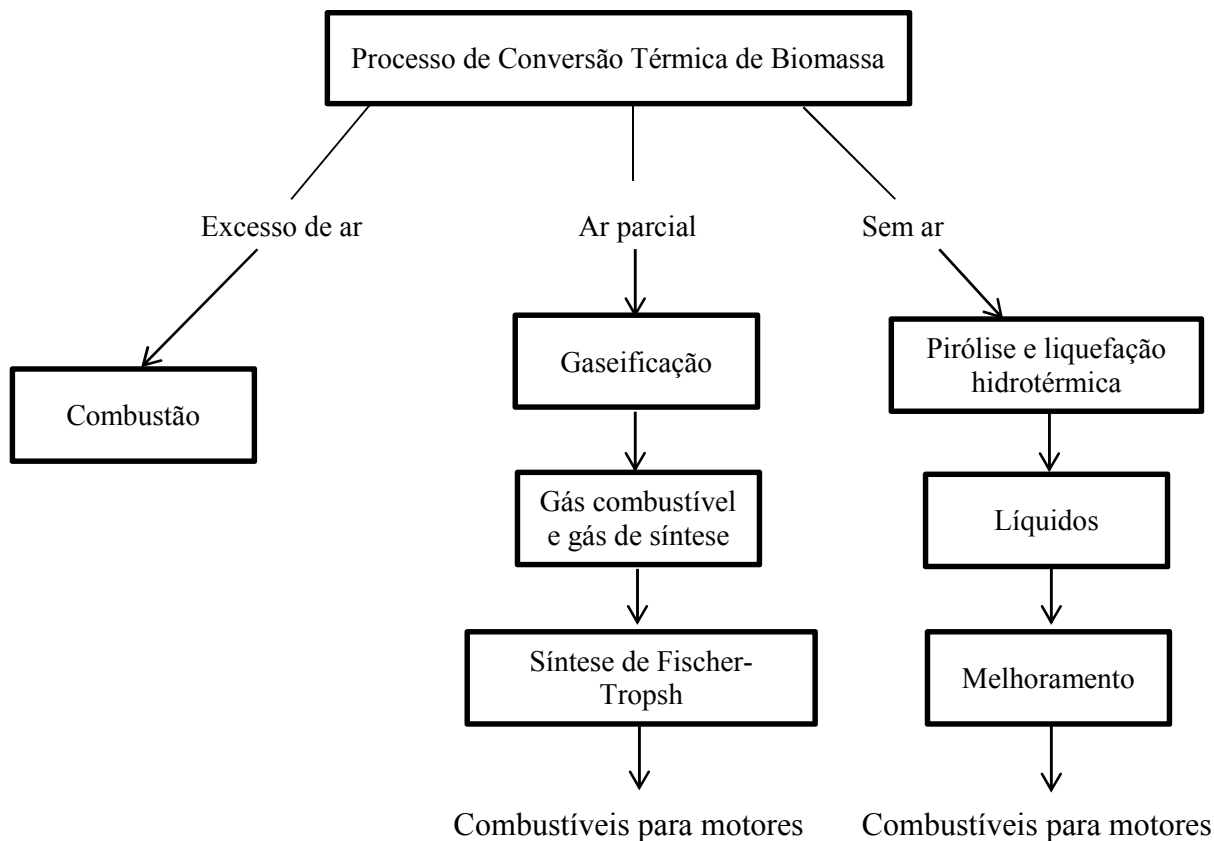
Fonte: Adaptado de Sharma, Pareek e Zhang, (2015).

Conforme Anca-Couce (2016), os processos bioquímicos utilizam bactérias ou enzimas para a conversão da biomassa, apresentando baixos custos energéticos e longos tempos de conversão. Os processos físicos utilizam técnicas que incluem a aplicações de trituração, calor e pressão para converter a biomassa em biocombustíveis. Por outro lado, os processos termoquímicos ou de termoconversão envolvem o uso de altas temperaturas e catalisadores químicos para a conversão da biomassa em produtos energéticos de alto valor (SHARMA; PAREEK; ZHANG, 2015).

Nesse contexto, Balat et al., (2009), destaca que a termoconversão cresceu como nova proposta para a produção de combustíveis alternativos frente à alta de preços do petróleo. Existem várias rotas de conversão termoquímica de biomassa, como a gaseificação, a combustão e, a pirólise, conforme apresentado pela Figura 5. Cada processo depende de condições de operações específicas, como temperatura e tempo de reação, bem como resultam em produtos com características diferentes. Os produtos dos processos termoquímicos

apresentam elevada complexidade, de forma que sua classificação varia segundo a fase em que se encontram na temperatura ambiente em líquidos, sólidos e gasosos.

Figura 5 - Processos de conversão termoquímica de biomassa



Fonte: BALAT, 2009

A gaseificação consiste em um processo termoquímico de conversão de insumo sólido ou líquido em um gás com características combustíveis, por meio da oxidação parcial a temperaturas intermediárias (800 a 1100 °C), que estão acima da temperatura de pirólise e abaixo da temperatura de combustão (CORTEZ; LORA; GÓMEZ, 2008). Dentre as formas de se utilizar a energia latente disponível na biomassa energética, a gaseificação apresenta-se como excelente alternativa (RESENDE et al., 2017). O grande entrave ao uso do processo de gaseificação no Brasil é a falta de informação técnica especializada, bem como ausência de mão de obra qualificada, o que faz com que esse processo não seja muito difundido.

A combustão conceitua-se como a oxidação da matéria orgânica total, com a formação de dióxido de carbono, ou parcial, com a formação de monóxido de carbono, e água (ANCA-COUCÉ, 2016). O processo de combustão ocorre com a razão ar/combustível próxima da estequiometria. Como garantia para consumir todo o combustível, os processos de combustão devem utilizar misturas levemente pobres, ou seja, com um pequeno excesso de ar

(recomenda-se 3% de excesso de oxigênio) (RENDEIRO et al., 2008). Os processos descritos, combustão e gaseificação, tratam-se de processos exotérmicos.

A pirólise, objeto de nosso estudo, é um processo de conversão termoquímica que visa a decomposição da biomassa em uma atmosfera inerte ou em um meio pobre em oxigênio. A pirólise da biomassa começa a temperaturas entre 350 °C e 550 °C e pode aumentar até 900-1000 °C, o aquecimento é controlado por essas faixas de temperatura que fornecem energia necessária para romper ligações nas estruturas das macromoléculas presentes na biomassa (DINIZ, 2005; ZAAFOURI et al., 2016).

Os principais processos de pirólise conhecidos são a pirólise lenta ou convencional e a rápida. Quanto à rápida, essa utiliza taxas de aquecimento mais elevadas, menor tempo de residência e produzem uma quantidade maior de líquidos, enquanto processos com baixas taxas de aquecimento caracterizam a pirólise lenta (BRIDGWATER, 2012). A Tabela 2 abaixo resume as condições experimentais e os principais tipos de produtos obtidos para os dois processos de pirólise:

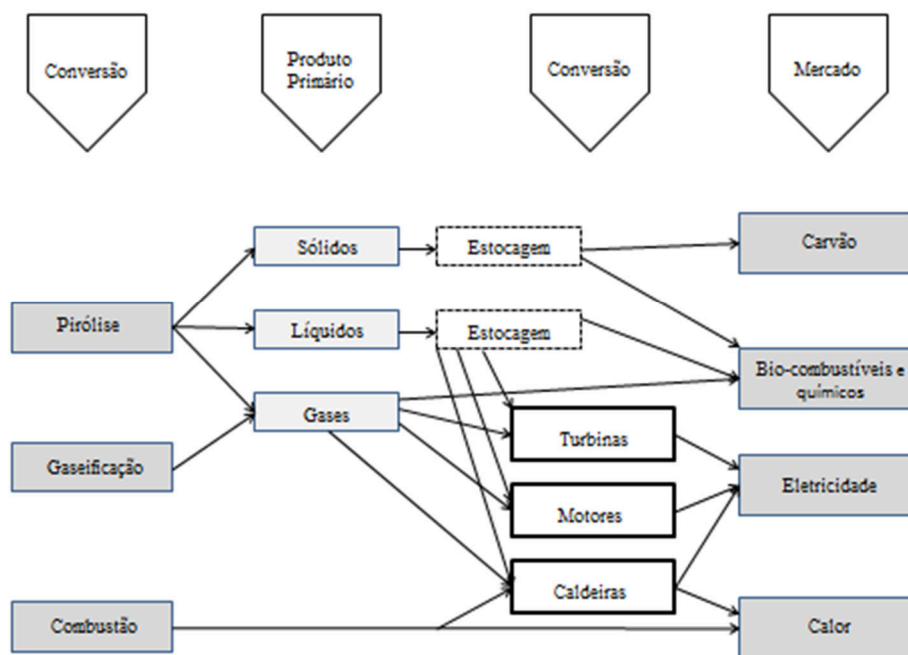
Tabela 2 - Características dos processos e quantidades obtidas dos produtos para diferentes tipos de pirólises

	Taxa de Aquecimento	Tempo de Resistência da Biomassa	Produtos Característicos
Pirólise Lenta	Lenta	Alto	Carvão
Pirólise Rápida	Rápida	Baixo	Bio-óleo
QUANTIDADE PRODUZIDA			
	Carvão	Bio-óleo	Gases
Pirólise Lenta	Alto	Médio	Baixo
Pirólise Rápida	Baixo	Alto	Médio

Fonte: adaptado de Mota et al., (2015).

Como dito anteriormente, a pirólise produz como principais produtos o bio-óleo, gás combustível e carvão. Os produtos, conforme apresentados na Figura 6, podem ser empregados na geração de calor e eletricidade, bem como passar por processos de melhoramento para serem utilizados como combustível e/ou outros produtos químicos (MOTA et al., 2015).

Figura 6 - Principais produtos de termoconversão



Fonte: adaptado de BRIGDEWATER, 2012.

Pesquisas científicas tem dado maior atenção ao produto líquido resultante da pirólise, em função do mesmo poder substituir o petróleo. O bio-óleo pode ser definido como uma microemulsão, com uma fase contínua aquosa, que estabiliza uma fase descontinuada de macromoléculas orgânicas. Mostra-se promissor como combustível, devido ao seu fácil armazenamento e transporte. Apesar de apresentar propriedades diferentes dos combustíveis derivados de petróleo, a combustão de bio-óleo em motores comerciais é possível com algumas modificações nas instalações atuais (VESES et al., 2016).

Porém, esses produtos líquidos, bio-óleos como são conhecidos, são altamente oxigenados, uma característica indesejada em combustíveis. Além disso, possui teor de água elevado, alta acidez, instabilidade química e baixo poder calorífico. Portanto, eles devem ser melhorados para posterior utilização como substitutos de combustíveis convencionais (FERREIRA, 2014).

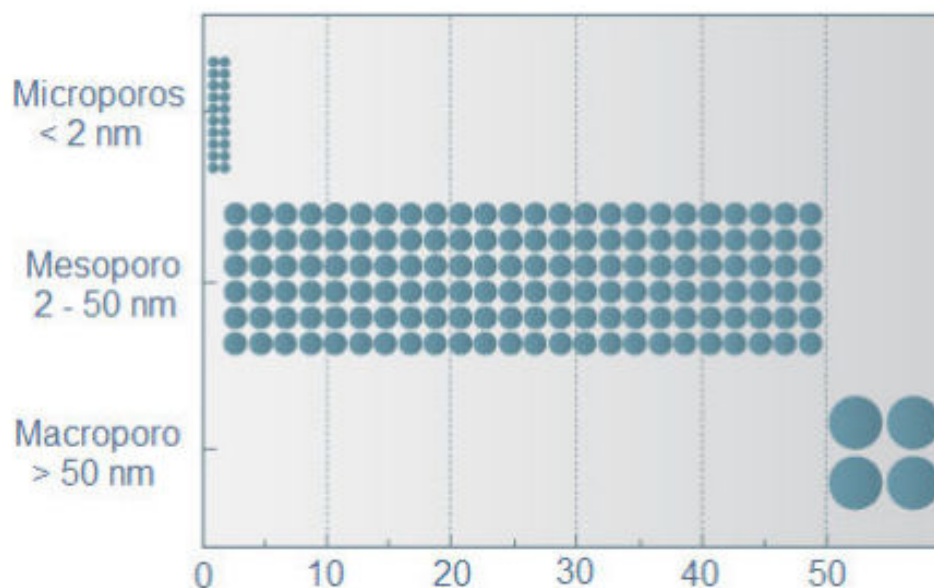
Diante dessa conjuntura, no processo de pirólise de macaúba, visando um melhor rendimento na produção de bio-óleo com concentrações mais baixas de compostos oxigenados, o uso de catalisadores se mostra apropriado, pois os mesmos além de acelerarem as reações, podem também induzir a conversão dos reagentes na formação majoritária dos produtos mais desejados. Assim, os catalisadores utilizados nesse trabalho foram o AISBA-15 e Mo/AISBA-15, peneiras moleculares mesoporosas cuja estrutura será descrita mais adiante.

3.4 ESTRUTURAS POROSAS DE SILÍCIO

Segundo Dantas (2016), o termo “peneiras moleculares” foi uma nomenclatura inicialmente designada para se referir as zeólitas descobertas por McBainem em 1932, de forma que esse conceito fazia referência a zeólitas encontradas naturalmente e que apresentavam capacidade de separar grupos de moléculas em função de seus diâmetros de poro. Assim, o termo peneiras moleculares passou a ser empregado para classificar materiais que exibiam porosidade definida.

De acordo com os critérios estabelecidos pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), materiais porosos podem ser classificados segundo seus diâmetros de poros, conforme pode ser observado pela Figura 7:

Figura 7 - Classificação segundo a IUPAC de materiais em função do tamanho do poro



Fonte: GALLO, 2010.

Pesquisas sobre materiais de sílica mesoporosa receberam crescente atenção e avançaram rapidamente. Os materiais mais conhecidos e comuns de sílica mesoporosa incluem MCM-41, SBA-15 e MCM-48, que apresentam diferentes tamanhos de poros (2 a 10 nm) e características estruturais (2D hexagonal e 3D cúbico) (YANG; GAI; LIN, 2012). Em função de seu tamanho de poro, esses materiais apresentam propriedades físico-químicas presentes que os tornam apropriados para aplicações como adsorção e catálise (CORIOLANO et al., 2013).

Figura 8 - Esquema do mecanismo de formação do MCM-41

The diagram illustrates the synthesis of MCM-41 in four stages:

- Surfactant molecules (i.e., CTAB)**: Initial state showing individual surfactant molecules.
- Micelles**: Formation of spherical aggregates in the presence of **Water**.
- Hydrolysis and Condensation**: Reaction with **TEOS** to form a silica-coated micelle template.
- Mesoporous silica (i.e., MCM-41)**: Final product after **Template removal (i.e., calcination and extraction)**.

A chemical structure of CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) is shown, consisting of a long alkyl chain and a trimethylammonium head group.

CTAB: cetyltrimethylammonium bromide

Figura 9 - Estruturas dos materiais mesoporosos da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48, (c) MCM-50



1. **MCM-41**: hexagonal (2D), com grupo de simetria espacial P6mm;
2. **MCM-48**: cúbica, com grupo de simetria espacial Ia3d;
3. **MCM-50**: lamelar, grupo espacial p2.

Quanto aos constituintes dessa família, o MCM-41 se mostra especialmente relevante, sendo, portanto, seu membro mais importante. Suas propriedades físicas, como área de superfície específica alta, diâmetro controlável de volume de poro (diâmetro de poro que varia sistematicamente entre 2 a 10 nm), acidez moderada, alta estabilidade térmica permitem, como dito anteriormente, que sejam aplicados como adsorventes, suporte de catalisadores e catalisadores heterogêneos em vários ramos da indústria química (BRAGA et al., 2012; CORIOLANO et al., 2013).

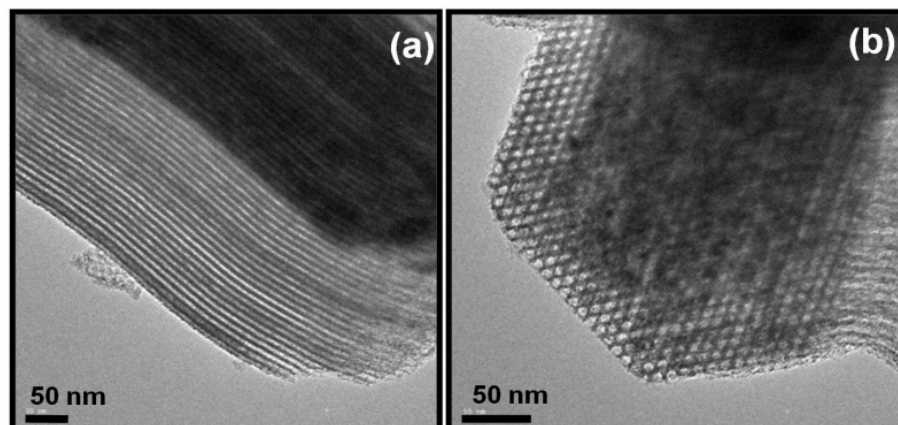
Passados os anos, no final da década de 1990, pesquisadores da Universidade da Califórnia em Santa Bárbara – EUA (ZHAO et al., 1998a; ZHAO et al., 1998b), sintetizaram um novo material mesoporoso o qual denominaram de SBA 15 (*Santa Bárbara Amorphous*) que exibiam diâmetro de poros maiores do que os da MCM-41.

3.4.1 *Santa Bárbara Amorphous* – SBA-15

O SBA-15 tem substituído outros materiais mesoporosos como a família M41S em função do seu tamanho de poro maior e melhor estabilidade (PAUL et al., 2017). O SBA-15 é constituído por matrizes altamente uniformes de canais tubulares hexagonais de SiO₂ amorfo, com diâmetro de poro na faixa de 5 e 30 nm (ZHAO et al., 1998b).

A Figura 10 traz duas micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de uma sílica mesoporosa SBA-15 sintetizada em laboratório e calcinada a uma temperatura de 550 °C. Observa-se através da Figura que o SBA-15 exhibe poros hexagonais em uma matriz 2D com canais 1D longos (grupo plano p6mm). Os canais são interligados por pequenos microporos. Desse modo, o SBA-15 apresenta uma estrutura principalmente mesoporosa e contém uma pequena quantidade de microporos (ACUÑA et al., 2013).

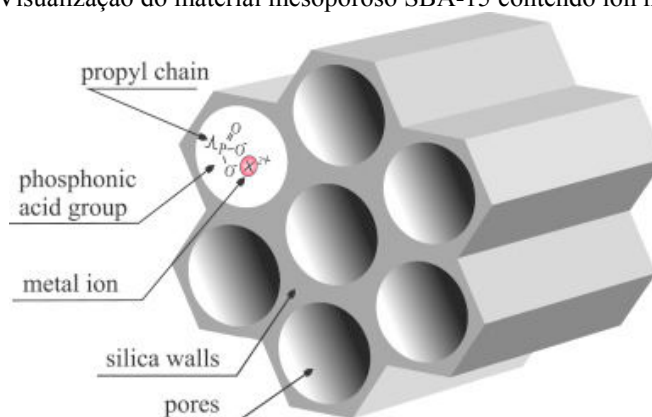
Figura 10 - Micrografias de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) de SBA-15. O tamanho e a morfologia do hexágono altamente ordenado poros em uma disposição 2D (a) com canais longos 1D (b) (grupo plano p6mm) podem ser observados



Fonte: ACUÑA et al., 2013.

O elevado tamanho de poro deste material mesoporoso pode mitigar a barreira de difusão para os reagentes e os produtos. Entretanto, o SBA-15 de silício puro se apresenta eletronicamente neutro e não possui acidez de Brønsted. Essa problemática pode ser contornada através da modificação da SBA-15 com a introdução de metais de forma a tornar esse material mais versátil em termos de suas possíveis aplicações (ACUÑA et al., 2013), conforme apresentado pela Figura 11. Assim, nesse trabalho, o SBA-15 foi sintetizado com a incorporação de alumínio na estrutura e posterior impregnação por molibdênio, para torná-lo cataliticamente ativo, em função de suas estruturas serem formadas basicamente de sílica.

Figura 11 - Visualização do material mesoporoso SBA-15 contendo íon metálico



Fonte: LASKOWSKA, LASKOWSKI E JELONKIEWICZ, 2015.

3.4.2 Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

Zhao e colaboradores relataram a síntese de uma variedade de sílicas mesoporosas do tipo SBA-15 usando copolímeros triblocos não iônicos como modelo. Este tipo de surfactante apresenta características interessantes como separação fácil, não tóxico, biodegradável e barato (ZHAO et al., 1998a; ZHAO et al., 1998b).

A síntese realizada com esses surfactantes, de forma geral, acontece em soluções de baixo pH ($\text{pH} \approx 2$), isso porque a formação de SBA-15 hexagonal ordenada com poros uniformes até 30 nm pode ocorrer apenas em meios ácidos fortes (ACUÑA et al., 2013). No qual a interação ocorre através de um mecanismo $\text{S}^0\text{H}^+\text{X}^-\text{I}^+$ (SOH^+ sendo o surfactante de hidrogênio ligado a um íon hidrônio, X^- o íon cloreto, e I^+ sílica protonada) (KLIMOVA et al., 2006). Na síntese do SBA-15 o surfactante não iônico é o copolímero tribloco pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno-poli(óxido de etileno), $\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) e a fonte de sílica é o Tetraetilortosilicato (TEOS).

A porosidade só é alcançada após a remoção do surfactante dos compósitos inorgânicos-orgânicos. O método comumente empregado para remoção é a calcinação, na qual as moléculas do surfactante são totalmente decompostas e oxidadas em atmosfera de ar. É importante, ainda, salientar que a velocidade de aquecimento deve ser baixa o suficiente para evitar a degradação da estrutura mesoporosa devido ao superaquecimento local. Contudo, existem outros métodos de interesse para a remoção do surfactante, à exemplo, tem-se a extração utilizando solventes tais como etanol ou hexano (LIMA, 2016).

Para melhor entendimento de como é obtido o material, Zholobenko et al., (2008) e Mesa et al., (2008) descreveram o processo de síntese da SBA-15 em 3 etapas. Nos primeiros 5 minutos do processo de formação da SBA-15, não se observa nenhuma alteração. No período entre 5 e 10 minutos de reação, há uma contínua formação de micelas cilíndricas, que tratam-se de um híbrido com estrutura periódica de micelas de surfactante cercadas por uma rede de sílica policondensada. Passado o período de 20-25 minutos de síntese, as micelas cilíndricas, constituídas de híbridos orgânico-inorgânicos, são acomodadas de modo a formar a estrutura mesoporosa hexagonal.

Materiais SBA-15, como exposto, apresentam propriedades únicas, compreendendo grandes áreas de superfície, tamanhos de poros ajustáveis, paredes espessas e controláveis e alta estabilidade térmica e mecânica. Portanto, esses materiais encontraram um interesse perfeito em ciência e tecnologia, particularmente em catálise (RAJABI et al., 2017).

3.4.3 Catalisadores Bifuncionais

Materiais porosos com alta área superficial e com estreita distribuição de tamanho de poros como é o caso do SBA-15 são indicados para o carregamento de espécies cataliticamente ativas, como metais de transição. Os catalisadores que apresentam esses dois tipos de sítios ativos: sítios ácidos e metálicos são denominados de catalisadores bifuncionais (PEDROSA et al., 2004). Através da adição de compostos de metais de transição ao catalisador espera-se que as propriedades de ácido e textura do suporte sejam modificadas, alterando, portanto, seu comportamento catalítico (BOTAS et al., 2012).

O molibdênio (Mo) é um metal de transição pertencente ao grupo 6B da classificação periódica. Materiais contendo molibdênio possuem ampla relevância na catálise heterogênea, na qual o metal é utilizado em pequenas quantidades no catalisador, ou mesmo como componente deste. Os cristais de MoO_3 migram para os canais internos do suporte durante a calcinação, em temperatura maior ou igual a 500 °C. O mecanismo de reação do MoO_3 , se dá pela reação desses cristais com os íons H^+ dos sítios ácidos de Brönsted (ALMEIDA, 2015).

Assim, catalisadores bifuncionais modificados com a introdução de metais de transição vêm sendo utilizados em reações de craqueamento de óleos vegetais. Relatos da literatura tem mostrado que a incorporação de molibdênio na estrutura de catalisadores tem possibilitado a desoxigenação de produtos formados durante o craqueamento, fato esse que se torna evidente pela presença de CO_2 nas correntes gasosas, como será evidenciado mais adiante.

3.5 ESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS

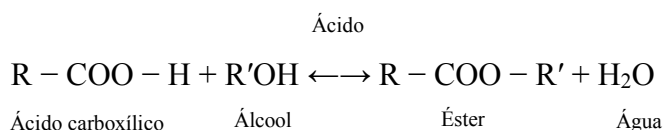
Como relatado ao longo do trabalho, o objetivo do mesmo é obter hidrocarbonetos renováveis a partir da desoxigenação catalítica do óleo de macaúba utilizando os catalisadores mesoporosos AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15. Entretanto, processo como pirólise e craqueamento de óleos vegetais não comestíveis exige, muitas vezes, um pré-tratamento. Nesse trabalho, o pré-tratamento realizado no óleo vegetal será o processo de esterificação.

Óleos vegetais residuais de baixo custo ou óleos não comestíveis, como é o caso da macaúba, são fontes alternativas interessantes para a produção de biocombustíveis. Uma das desvantagens dessas matérias primas de baixo custo é a grande concentração de ácidos graxos livres e umidade nesses óleos (PHOTAWORN; TONGURAI; KUNGSANUNT, 2017). Essas características dificultam a obtenção de hidrocarbonetos renováveis a partir dos processos de pirólise e craqueamento.

Assim, buscando a resolução dessa problemática, processos como esterificação e transesterificação são comumente usados em óleos vegetais para formar novos ésteres com propriedades físicas melhoradas (MCNUTT; HE, 2016).

No processo de esterificação, os ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal reagem com um álcool de cadeia curta (metanol), utilizando ácido sulfúrico como catalisador para produzir ésteres, conforme apresentado pela Figura 12:

Figura 12 - Reação de esterificação de ácidos graxos



Fonte: Autoria própria

No qual R representa hidrocarbonetos de cadeia longa; e R' é um grupo alquil de álcool. O processo de esterificação de óleos vegetais resulta na diminuição do índice de acidez do mesmo como será visto mais adiante.

Buscando a otimização da produção de hidrocarbonetos renováveis a partir do óleo de macaúba, foi realizada a esterificação do mesmo e a posterior simulação do processo de pirólise térmica e a termocatalítica utilizando os materiais AISBA-15 e Mo/AISBA-15.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, serão descritos os reagentes e procedimentos utilizados para a esterificação do óleo de macaúba e a caracterização físico-química dos óleos puro e esterificado. Serão descritos ainda os reagentes e procedimentos para síntese hidrotérmica dos materiais mesoporosos em estudo, bem como o processo de remoção do direcionador de estrutura dos sólidos catalíticos e avaliação da atividade dos catalisadores sobre os óleos de macaúba puro e esterificado.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DE MACAÚBA PURO E ESTERIFICADO

A caracterização de óleos vegetais consiste em uma etapa de suma relevância para avaliar suas propriedades, bem como determinar a finalidade do uso dos óleos. Dentre as análises físico-químicas mais empregadas para a caracterização de óleos encontram-se a viscosidade, a densidade e o índice de acidez. Adicionalmente a essas análises foi realizada a termogravimetria (TGA) e a calorimetria exploratória diferencial (DSC).

4.1.1 Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez foi utilizada a fim de quantificar os produtos ácidos das reações de degradação do óleo e, assim, revelar seu estado de conservação. Adicionalmente, foi empregada para avaliar a eficiência do processo de esterificação. As determinações dos índices de acidez foram feitas em triplicata e baseado no procedimento descrito por *Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemists Society* (AOCS – Ca 5a 40).

Para a análise, pesou-se alíquotas entre 1,0 e 2,0 g de óleo em um erlenmeyer, adicionou-se entre 50 e 100 mL de álcool etílico (Anidrol, 95%) e 2 mL de fenolftaleína 1%. Titulou-se com hidróxido de sódio (Vetec, P.A) 0,1 N até o aparecimento da cor rósea, relativo ao ponto de viragem (AOCS Ca 5a-40).

$$\text{Ácido Oléico (\%)} = (\text{ml NaOH} \times \text{N} \times \text{F} \times 28,2) / \text{massa da amostra}$$

Onde: mL NaOH = volume de NaOH gastos na titulação; N = Normalidade da solução de NaOH; F = Fator da solução de NaOH; 28,2 = Fator de conversão (equivalente grama) do ácido oleico.

$$\text{Índice de Acidez (mg de KOH/g)} = \% \text{ ácido oléico} \times 1,99$$

4.1.2 Densidade e Viscosidade

A densidade e a viscosidade foram determinadas a fim de avaliar a viabilidade da aplicação do óleo de macaúba para processos de obtenção de biocombustíveis. Essas duas medidas são consideradas propriedades fluidodinâmicas de um combustível, as mesmas exercem grande influência na circulação e injeção do mesmo.

Essas medidas foram realizadas utilizando um *Viscosímetro Stadinger, SVM 3001, Anton Paar*. Nesse equipamento são inseridos 5 mL de amostra e simultaneamente o mesmo mede a densidade a 20 °C pelo método ASTM D4052 e a viscosidade cinemática pelo método ASTM D445.

4.1.3 Estudo das termodegradações dos óleos de macaúba puro e esterificado

A termogravimetria foi realizada visando observar a decomposição térmica do óleo de macaúba puro e esterificado. Assim, foi utilizado um analisador termogravimétrico e calorímetro simultâneo da marca *TA Instruments SDTQ600*, no qual 5 mg de amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente (25 °C) até 900 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 100 mL/min com uma razão de aquecimento de 10 °C/min. O cadinho utilizado foi de alumina.

4.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC foram obtidas através de um calorímetro diferencial de varredura acoplado a uma célula de pressão - *DSC 204 Phoenix NETZSCH* sob atmosferas dinâmicas de nitrogênio, pressão atmosférica, temperatura de 50 a 550 °C com uma razão de aquecimento de 10 °C/min. O cadinho utilizado foi de alumina.

4.2 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO

Visando a redução da concentração de ácidos graxos livres contidos no óleo de macaúba, realizou-se a esterificação conforme recomendam Silveira, (2014) e Vieira et al., (2017). A rota reacional de esterificação do óleo de macaúba consistiu na razão molar de óleo/metanol na proporção de (1:9,4); temperatura de 82 °C, concentração de catalisador de 1,87% em relação à massa-base de óleo e tempo de residência reacional de 2 h.

Foram adicionados num balão de destilação 100 mL do óleo vegetal, 42 mL de metanol (Dinâmica, P.A) e 1,87 mL de H₂SO₄ (Vetec, 95-97%) concentrado. O sistema montado sob um refrigerante de refluxo permaneceu em agitação durante 2 h a 82 °C. Posteriormente, a mistura reacional foi adicionada a um funil de decantação, no qual permaneceu em repouso por 4 h para separação de fases. Durante a separação, a fase aquosa foi descartada, o óleo foi purificado com água a 70 °C para remoção de impurezas indesejadas. Por fim, o produto obtido foi desumidificado em estufa por 24 h a 108 °C e disponibilizado para a determinação do índice de acidez.

4.3 SÍNTESE HIDROTÉRMICA DOS MATERIAIS MESOPOROSOS DO TIPO AISBA-15

A síntese dos materiais mesoporosos do tipo AISBA-15 foi realizada por meio do método hidrotérmico, a partir de adaptações da metodologia proposta por Zhao et al. (1998, a, b), visando ajustar as propriedades do material e torná-lo adequado a aplicação em catálise.

Os materiais mesoporosos produzidos nesse estudo foram o AISBA-15 (razão Si/Al = 50), e Mo/AISBA-15 (concentração de Mo = 10). Para tanto, foram utilizados os seguintes reagentes:

1. Fonte de Silício: Tetraetilortosilicato (TEOS) da Sigma-Adrich;
2. Direcionador de estrutura: copolímero tribloco 123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) da Sigma-Adrich;
3. Meio ácido: ácido clorídrico (HCl) da Sigma-Adrich a 37%;
4. Fonte de alumínio: pseudobohemita (Al₂O₃);
5. Fonte de molibdênio: heptamolibdato de amônio tetrahidratado [(NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O];
6. Solvente: água destilada.

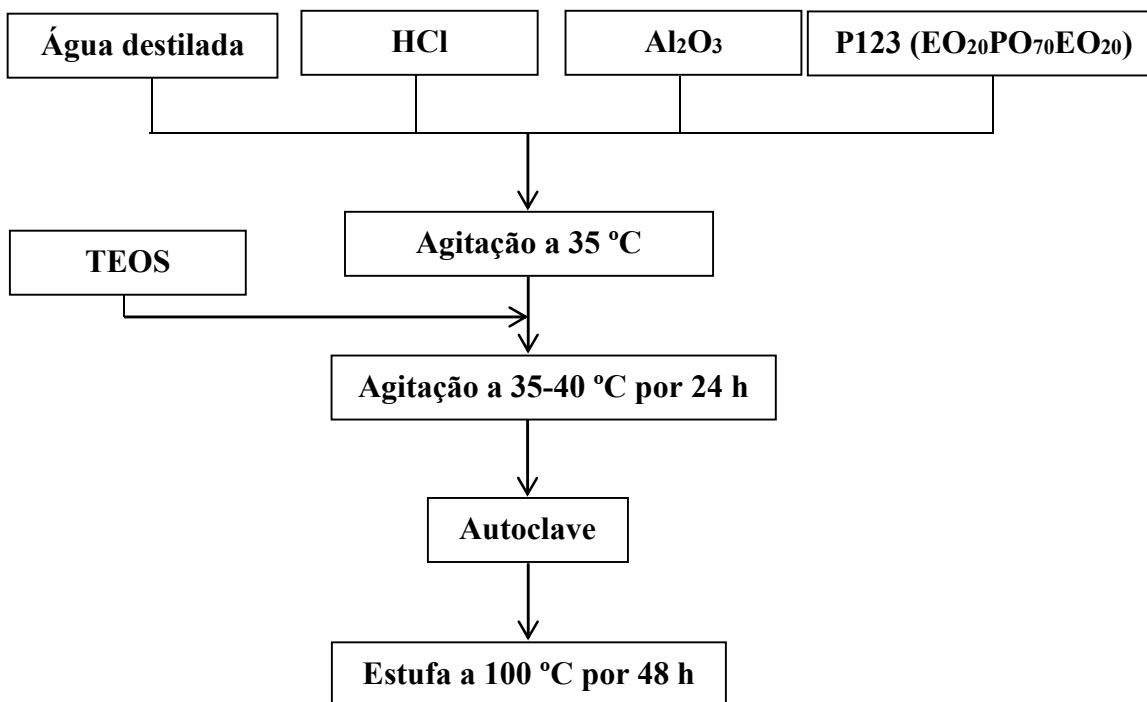
O material mesoporoso do tipo AISBA-15 com razão Si/Al = 50 foi sintetizado partindo do copolímero tribloco pluronic P123 (poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno), PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀), ácido clorídrico 37%, água destilada,

Tetraetilortosilicato (TEOS) e pseudoboehemita (Al_2O_3), utilizando adaptações do método hidrotérmico proposto por Zhao e colaboradores (1998, a, b). Esses reagentes foram misturados em ordem com objetivo de obter um hidrogel reativo com a seguinte composição molar:

1.0 TEOS: 0.017 P123: 0.01 Al_2O_3 : 5.7 HCl: 193 H_2O

Inicialmente, dissolveu-se o direcionador P123 em água destilada e HCl, com agitação e aquecimento até 35 °C. Feito isso, adicionou-se a pseudoboehemita como fonte de alumínio para obter a razão silício alumínio igual a 50. Alcançada a temperatura, adicionou-se a fonte de sílica, Tetraetilortosilicato (TEOS). A mistura foi mantida sob agitação e aquecimento na faixa de temperatura entre 35-40 °C por 24 h (pH = 0-1) para obter um gel homogêneo; posteriormente, foi transferido para autoclaves de teflon e acondicionado em estufa por 48 h, previamente aquecida a 100 °C. A Figura 13 apresenta um esquema geral para síntese da AISBA-15.

Figura 13 - Esquema representativo da síntese hidrotérmica do AISBA-15



Fonte: Autoria própria

4.3.1 Lavagem, Secagem e Calcinação

Concluída a síntese hidrotérmica, os materiais obtidos foram lavados com 50 mL de uma solução de 2% em volume de ácido clorídrico em etanol e filtrados a vácuo. Esse procedimento auxilia na remoção do direcionador orgânico dos poros do material, reduzindo, assim, o tempo de calcinação. Após esta etapa, o material foi colocado em uma placa de petri para secar a temperatura ambiente pelo período de 24 h.

Para a remoção total do P123 dos poros do material mesoporoso foi realizada a calcinação do material a 550 °C e razão de aquecimento de 1 °C/min. A temperatura adequada para esse procedimento foi encontrada a partir dos resultados obtidos pela termogravimetria.

4.3.2 Impregnação do Catalisador com o metal Molibdênio

O catalisador impregnado com molibdênio foi preparado a partir do uso da técnica de impregnação por gotejamento. Na primeira etapa foi utilizada a solução aquosa de heptamolibdato de amônio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$. A massa do sal precursor foi calculada de forma a se atingir a concentração final de 10% do metal no catalisador calcinado. Em seguida, o material foi seco por duas horas em estufa a 100 °C. Após o período de secagem, o catalisador foi calcinado a 600 °C, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, durante o período de duas horas. De forma que ao final foram obtidos os materiais AISBA-15 e Mo/AISBA-15.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

Os materiais obtidos foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), termogravimetria (TGA), espectroscopia na região do infravermelho por transformada de fourier (FTIR) e microscopia eletrônica por varredura (MEV) acoplada a espectroscopia de energia dispersiva (EDS).

4.4.1 Termogravimetria (TGA)

A termogravimetria foi empregada com objetivo de avaliar a decomposição térmica, encontrar as faixas de perda de massa características dos componentes de materiais do tipo SBA-15, bem como determinar a temperatura ideal para calcinação. Para tanto, utilizou-se um analisador termogravimétrico da marca *NETZSCH TG 209 F1 Libra*, no qual,

aproximadamente, 5 mg da amostra foi submetida a aquecimento da temperatura ambiente (25 °C) até 900 °C sob atmosfera dinâmica de nitrogênio com fluxo de 20 mL/min e razão de aquecimento de 10 °C/min. O cadinho utilizado foi de alumina.

4.4.2 Difração de Raios -X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por difração de raios-X (DRX), através do método do pó, com a finalidade de confirmar a formação da estrutura mesoporosa característica do SBA-15. Para tanto, inicialmente, foi realizada a análise em baixo ângulo entre 0,5 a 3,0° para as amostras AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15. Posteriormente, visando identificar as fases cristalinas do óxido de molibdênio formado na amostra impregnada, foi realizada a análise de DRX a alto ângulo na faixa entre 5 a 80° para o Mo/AlSBA-15.

No experimento, os materiais foram caracterizados em um aparelho *Bruker D2 Phaser* utilizando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) com filtro de Ni, com passo de 0,01°, corrente de 10 mA, voltagem de 30 kV, utilizando um detector Lynxeye.

Os cálculos dos valores de d espaçamento basal e o parâmetro de célula unitária (a_0) referente ao parâmetro de cela para o índice de Miller (100) são calculados de acordo com as equações a seguir.

Distância interplanar para o plano (100):

$$\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 2d_{(100)} \cdot \sin(\theta) \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

$\text{CuK}\alpha$ = comprimento de onda para o $\text{CuK}\alpha$ (1,5418 Å)

θ = ângulo de Bragg para o pico de maior intensidade hkl (100)

Parâmetro de arranjo hexagonal mesoporoso a_0 (parâmetro de rede) da estrutura:

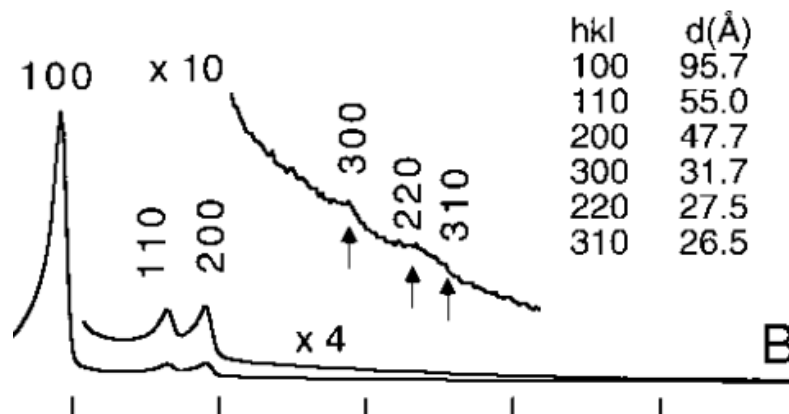
$$a_0 = 2d_{(100)} / \sqrt{3} \quad \text{Equação 2}$$

Onde:

$d_{(100)}$ = distância interplanar relativa ao plano hkl (100)

A Figura 14 mostra o difratograma padrão de raios-X encontrado na literatura referente ao material SBA-15.

Figura 14 - Difratograma de raios-X para a estrutura hexagonal SBA-15



Fonte: ZHAO, et al., 1998a.

4.4.3 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada com a finalidade de identificar qualitativamente as frequências vibracionais e suas respectivas atribuições referentes aos grupos funcionais inorgânicos presentes nos materiais mesoporosos do tipo SBA-15, bem como identificar os grupos funcionais orgânicos presentes na estrutura do direcionador (P123) nos poros das amostras na forma não calcinada. Desse modo, foi possível avaliar a eficiência da calcinação na remoção do direcionador orgânico através do desaparecimento de algumas bandas.

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras calcinada e não calcinada foram obtidos na região do infravermelho médio na faixa de 400-4000 cm^{-1} com uma resolução de 4 cm^{-1} e número de scans igual a 32. Inicialmente, as amostras foram secas a 200 °C em estufa por duas horas visando a redução da umidade, em seguida, foram diluídas em KBr numa concentração de aproximadamente 2% em peso. Por fim, as amostras foram prensadas hidraulicamente formando pastilhas que por sua vez foram analisadas em um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) da marca *SHIMADZU* modelo *IRAffinity-1*.

4.4.4 Microscopia Eletrônica por Varredura (MEV) acoplada a Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Com objetivo de observar morfologicamente o suporte mesoporoso, bem como sua composição e relações texturais, as micrografias foram obtidas utilizando um microscópio eletrônico por varredura (MEV-FEG) da marca *Zeiss* modelo *Auriga* acoplado a um sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS) da marca *Bruker* modelo *XFlash Detector 410-M*.

As amostras foram colocadas em uma fita de carbono e, em seguida, metalizadas com ouro, utilizando um metalizador da marca *BALTEC* modelo *SCD 005*. Após o processo de metalização, as amostras foram analisadas.

4.5 COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE MACAÚBA PURO E ESTERIFICADO SOBRE OS CATALISADORES AISBA-15e Mo/AISBA-15

4.5.1 Análise termogravimétrica associada à Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (TGA-FTIR)

Os catalisadores AISBA-15 e Mo/AISBA-15 foram adicionados em um teor de 10% (m/m) as amostras de óleo de macaúba puro e esterificado, então seguiram para os experimentos de TGA-FTIR, os quais foram realizados utilizando um sistema de analisador termogravimétrico da marca *NETZSCH*, modelo *TG 209 F1 Libra*, acoplado a um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier da marca *Bruker*, modelo *ALPHA*. Na análise Termogravimétrica (TGA), a amostra foi aquecida de 30 a 600 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. A taxa de fluxo de nitrogênio foi de 20 mL/min. A massa da amostra foi de 5 mg. O FTIR foi conectado ao TGA por uma célula de fluxo aquecida a 200 °C. Os espectros foram coletados a uma resolução de 4 cm⁻¹, com intervalo de varredura definido de 4400 a 650 cm⁻¹.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados encontrados das caracterizações dos óleos de macaúba puro e esterificado e dos catalisadores obtidos, visando avaliar a qualidade do óleo, as condições de síntese e propriedades estruturais dos catalisadores.

5.1 PARÂMETROS FÍSICO-QUÍMICOS DO ÓLEO DE MACAÚBA PURO E ESTERIFICADO

Tabela 3 - Características físico-químicas do óleo da polpa de macaúba puro e esterificado

Parâmetros	Resultados Alcançados	Referência	Métodos
Índice de acidez macaúba puro (mgKOH g ⁻¹ de óleo).	53,6	55,2 ± 0,554	AOCS Ca 5a-40
Viscosidade cinemática 40 °C (mm ² /s)	34,6	30.3 ± 0,1	ASTM D445
Densidade a 20 °C (g/cm ³)	0,91	0,91	ASTM D 4052
Índice de acidez macaúba esterificado (mgKOH g ⁻¹ de óleo).	9,25	6.58 ± 0.141	AOCS Ca 5a-40

Fonte: Autoria própria.

A Tabela 3 traz os resultados de índice de acidez, densidade e viscosidade cinemática para a amostra de óleo de macaúba puro e óleo de macaúba esterificado. Observou-se que o óleo de macaúba apresentou um alto índice de acidez (53,6 mg KOH g⁻¹), tendo em vista que o valor padrão da acidez do óleo deveria ser em torno de 5 mg KOH g⁻¹. Navarro-díaz et al. (2014) também encontraram valores semelhantes de índice de acidez para o óleo da polpa da macaúba, os valores encontrados por eles variaram de 37,4 a 65,4 mg KOH g⁻¹, assim como Souza et al. (2016) que encontraram índice de acidez para polpa de macaúba de 55,2 ± 0,554 mg KOH g⁻¹. No geral, assume-se que o óleo de macaúba de fato apresenta uma alta acidez, tendo em vista a alta concentração de ácidos graxos livres nesses óleos. O desenvolvimento da acidez no óleo da polpa de macaúba parece depender de fatores como o modo de coleta dos frutos, armazenamento e dos procedimentos analíticos para preparo da amostra. É comumente aceito que os frutos devam ser coletados do cacho e processados o mais rápido possível para

tornar a acidificação baixa, mas não há suporte na literatura suficiente para tal afirmação (FAVARO et al., 2017).

As determinações da viscosidade e de densidade são de suma relevância para a caracterização de óleos vegetais que passarão por processos de conversão em biocombustíveis. Essas propriedades fluidodinâmicas, especialmente a viscosidade, exercem grande influência na circulação e injeção desses biocombustíveis nos motores. Esses valores podem indicar se é viável utilizar o óleo de macaúba como matéria prima para os processos de conversão.

Os valores encontrados para densidade e viscosidade na amostra de óleo de macaúba puro foram $0,913 \text{ g/cm}^3$ e $34,6 \text{ mm}^2/\text{s}$, respectivamente. O valor encontrado para a densidade coincide com àquele encontrado por Souza et al. (2016) e se assemelha àquele encontrado por Pasa et al. (2015) $0,914 \text{ g/cm}^3$. Quanto a viscosidade cinemática, o valor encontrado se assemelha ao determinado por Silva, Cardoso e Pasa (2016) que foi $30.3 \pm 0,1 \text{ mm}^2/\text{s}$. Sousa Junior et al., (2010) encontraram para a mamona, por exemplo, uma viscosidade cerca de dez vezes maior que a encontrada para o óleo de macaúba, o que de certo modo justifica o potencial da macaúba como biomassa para a produção de biocombustíveis por meio de processos termocatalíticos.

Como já relatado, uma das desvantagens do uso do óleo de macaúba como matéria prima em processos de pirólise ou craqueamento visando a obtenção de hidrocarbonetos renováveis é a grande concentração de ácidos graxos livres e umidade nesses óleos que acabam por dificultar o processo. A esterificação foi realizada nesse trabalho visando a redução da concentração de ácidos graxos livres e, dessa forma, possibilitando a otimização dos posteriores processos de pirólise através da formação de ésteres com propriedades físicas melhoradas.

Para amostra de óleo de macaúba esterificado, a acidez foi reduzida à $9,25 \text{ mg KOH g}^{-1}$. Souza et al. (2016) também observou uma redução no índice de acidez para o óleo da polpa da macaúba esterificado que foi reduzido de $55,2 \pm 0,554 \text{ mg KOH g}^{-1}$ para $6.58 \pm 0.141 \text{ mg KOH g}^{-1}$. De acordo com esse autor, esses resultados mostram que a reação de esterificação é viável porque não é necessário neutralizar o óleo com um ácido de elevado custo, bem como não há perda da matéria prima. Assim, para amostra esterificada o índice de acidez foi reduzido a aproximadamente 20% do valor encontrado para o óleo puro, indicando, portanto, que o processo de esterificação foi realizado de maneira satisfatória e que o produto

esterificado apresenta potencial para ser aplicado em processos que visam obtenção de biocombustíveis.

5.1.1 Termogravimetria (TGA)

A avaliação do comportamento térmico do óleo de macaúba puro e esterificado foi realizada utilizando-se as análises termogravimétricas TGA/DTG. Através dessas técnicas, determinou-se a estabilidade térmica da amostra, temperatura na qual se inicia sua decomposição.

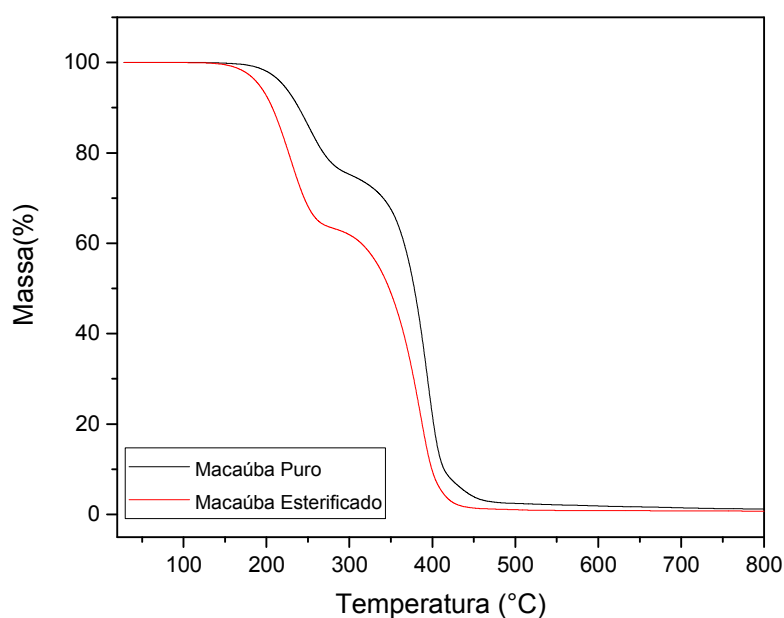
As Figuras 15 e 16 trazem as curvas TGA e DTG, respectivamente, para as amostras de óleo de macaúba puro e esterificado. O óleo de macaúba puro apresenta três estágios de decomposição térmica, ao passo que o óleo de macaúba esterificado apresenta dois estágios. A primeira região de perda de massa para o óleo de macaúba puro refere-se a decomposição/volatilização dos triglicerídeos de menor peso molecular e à reação de desidroxilação dos radicais livres presentes no óleo de macaúba. O óleo extraído da macaúba apresenta um alto teor de ácidos graxos livres (AGL) em sua composição (37 - 65%) (IHA et al., 2014). A reatividade do oxigênio com esses ácidos graxos livres que compõe o óleo levam a formação de radicais livres. Eles iniciam e perpetuam a peroxidação lipídica, resultando na formação de peróxidos e hidroperóxidos no óleo vegetal (CASTELO-BRANCO; TORRES, 2011; MATOS et al., 2017).

Para o óleo esterificado, o primeiro estágio de decomposição apresenta uma maior perda de massa e corresponde aos ésteres de menor peso molecular. Isto pode ser explicado pelo fato do óleo de macaúba conter cerca de 8% em peso de ácido linoléico (C18: 2), um ácido graxo com duas ligações de insaturação e o ponto de ebulição de 230 °C (SCHLEMMER; SALES, 2009). A segunda etapa de perda de massa tanto para o óleo de macaúba puro quanto esterificado corresponde à volatilização/pirólise dos triglicerídeos de maior peso molecular. O ácido oleico (C18: 1), presente em grandes quantidades no óleo de macaúba, tem um ponto de ebulição de 360 °C. A terceira etapa (426 a 497 °C, 5,5% em peso) está presente apenas para o óleo de macaúba puro e é referente à decomposição de cera e outras impurezas. Río et al. (2016), encontrou para o óleo da polpa da macaúba dois máximos de decomposição referentes aos triglicerídeos insaturados, um a 375 °C e outro a 430 °C. Matos et.al. (2017), utilizando atmosfera inerte, observou a principal perda de massa referente ao óleo de macaúba entre 297 a 428 °C com pico máximo a 399 °C sendo atribuída a decomposição dos compostos oxigenados (triglicerídeos) e cadeias carbônicas. O óleo de

macaúba esterificado apresenta as temperaturas iniciais de decomposição térmica e temperatura máxima mais baixa do que sua respectiva matéria-prima para as duas etapas de decomposição. Alguns autores Gondim et al. (2017), utilizam essa diferença de temperatura dos triglicerídeos para os ésteres correspondentes, a fim de avaliar a reação de transesterificação.

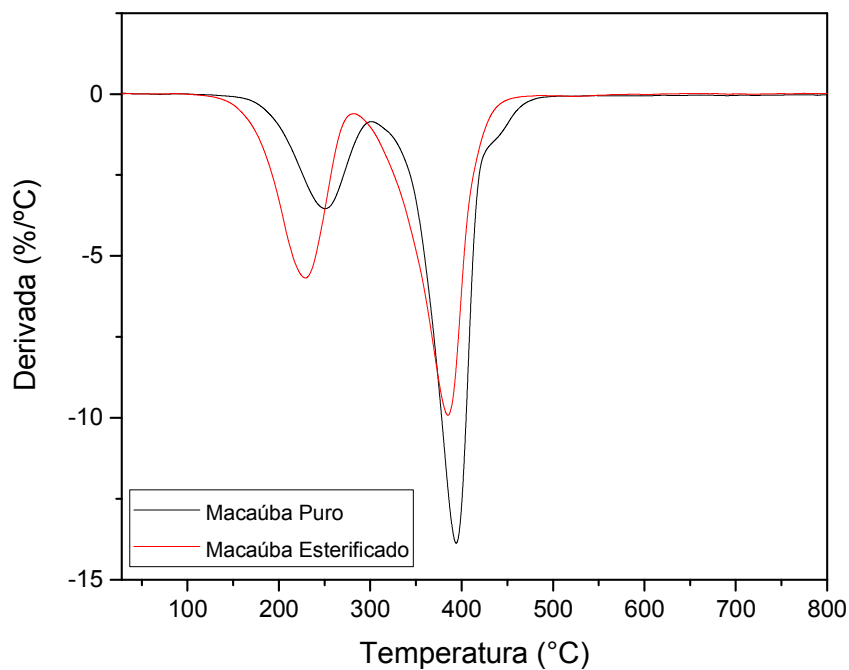
A Tabela 4 traz as faixas de temperatura em que ocorrem os dois eventos, bem como a variação de massa e o pico máximo para cada evento para as amostras de óleo de macaúba puro e esterificado.

Figura 15 - Curvas TGA das amostras de óleo de macaúba puro e esterificado



Fonte: Autoria própria.

Figura 16 - Curvas DTG das amostras de óleo de macaúba puro e esterificado



Fonte: Autoria própria.

Tabela 4 - Curvas TGA do óleo de macaúba bruto e esterificado

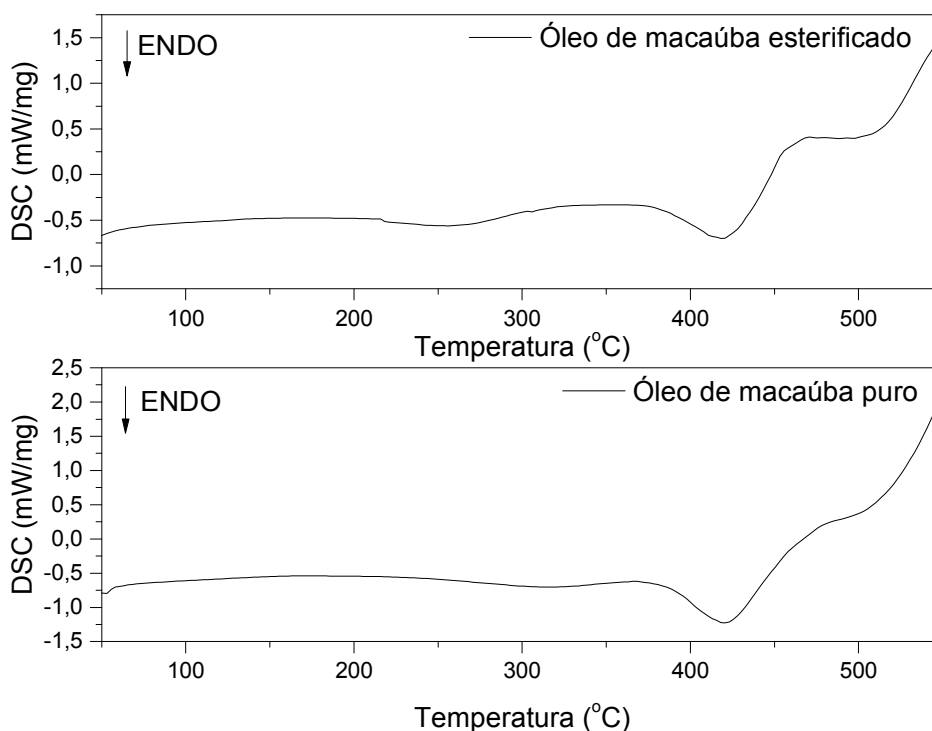
Amostra	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Variação de massa (%)	Pico DTG (°C)	Pico DSC (°C)
Macaúba puro	1	162 – 304	24.7	251	300
	2	304 – 493	66.5	394	420
	3	426 – 497	5.5	-	
Macaúba esterificado	1	137 - 284	36.6	230	250
	2	284 - 497	62.2	386	410

Fonte: Autoria própria.

5.1.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) consiste em outra técnica importante na análise térmica. As curvas de DSC exibem picos exotérmicos e endotérmicos referentes às transições ou reações que ocorrem durante os processos térmicos, como transição vítrea, gelatinização, fusão, oxidação e decomposição (SCHLEMMER; SALES, 2009). As curvas DSC do óleo de macaúba puro e esterificado são apresentadas na Figura 17 e os dados referentes a elas na Tabela 4. O óleo de macaúba puro e esterificado apresentam dois picos endotérmicos referentes a uma volatilização de triglicerídeos e ésteres, respectivamente. Os dados do DSC corroboram com os dados obtidos através de TGA, uma vez que apresentam duas grandes perdas de massa. A variação da concentração de componentes com uma ligação simples ou dupla (insaturada) também determina seu comportamento térmico.

Figura 17 - Curvas DSC do óleo de macaúba puro e esterificado



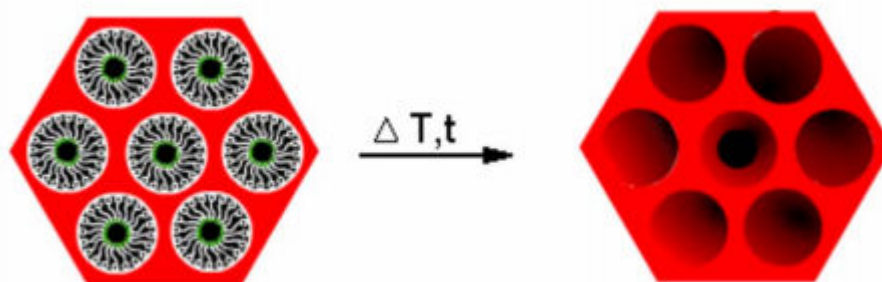
Fonte: Autoria própria

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

5.2.1 Termogravimetria (TGA)

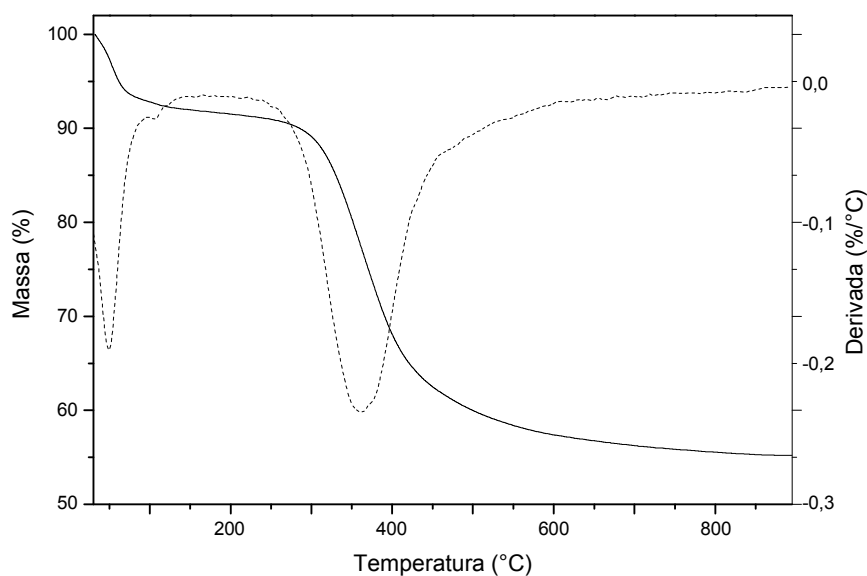
A Figura 19 mostra os dados obtidos a partir da termogravimetria realizada na amostra de AISBA-15 não calcinada, compreendendo a faixa de temperatura de 28 a 900 °C e uma razão de aquecimento de 10 °C/min. Essa técnica foi utilizada objetivando encontrar as condições ideais para a calcinação do material (FERNANDES et al., 2016). Essa é uma etapa de suma relevância para obtenção de materiais mesoporosos de alta qualidade. Na calcinação de materiais mesoporosos de estrutura hexagonal é removido todo o material orgânico e também é preservada a estrutura hexagonal ordenada, conforme apresentado pela Figura 18:

Figura 18 - Esquema representativo da remoção do direcionador dos poros de materiais com arranjo mesoporoso hexagonal



Fonte: BARBOSA, 2009.

Figura 19 - Curvas TGA e DTG da amostra de AISBA-15 não calcinada



Fonte: Autoria Própria

Pode-se observar através da Figura 19 que existem duas regiões de perda de massa bem definidas. Uma na faixa de 28 a 145 °C e outra que se inicia em 240 °C e vai até 690 °C sendo mais acentuada. Essas duas perdas de massa correspondem à saída de água fisissorvida dos poros do material e à decomposição do direcionador orgânico de estruturas, respectivamente. A Tabela 5 traz as porcentagens de variação de massa referente aos eventos juntamente com as faixas de temperatura que eles ocorrem.

Tabela 5 - Porcentagens de variação de massa para o material AISBA-15

Amostra	Evento	Faixa de temperatura (°C)	Variação de massa (%)	Pico máximo	Evento
AISBA-15	1	28-145	6,70	51,1	Saída de água fisissorvida dos poros do material
AISBA-15	2	240-690	34,15	362,5	Decomposição do direcionador orgânico

Fonte: Autoria própria.

Através das faixas de perda de massa determinadas anteriormente, é possível observar que após 550 °C já não há nenhuma perda de massa significativa na amostra. Desse modo, observou-se que essa é a temperatura apropriada para calcinação do material.

Após a realização da calcinação, as amostras calcinadas AISBA-15 e Mo/AISBA-15 foram levadas à difração de raios-X (DRX) para observar se houve a formação de sua nanoestrutura mesoporosa.

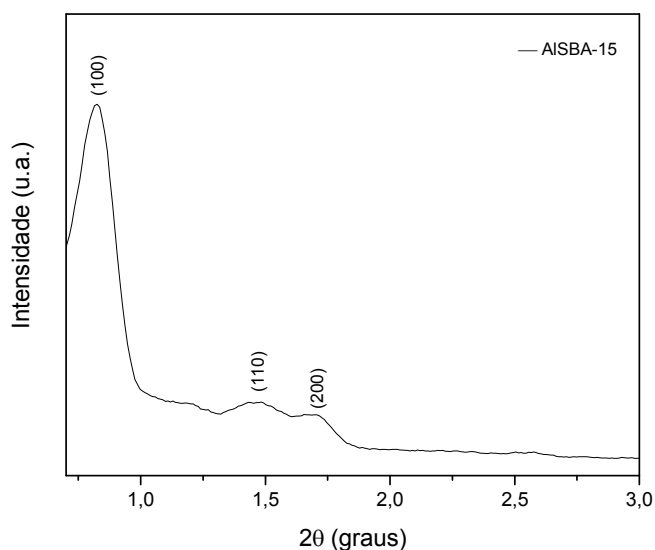
5.2.2 Difração de Raios-X (DRX)

Nas Figuras 20 e 21, tem-se os difratogramas a baixo ângulo (0,5 a 3°) das amostras AISBA-15 e Mo/ AISBA-15 calcinadas. Os difratogramas de raios-X dos materiais obtidos na forma calcinada foram utilizados com a finalidade de identificar a estrutura hexagonal característica dos materiais mesoporosos do tipo SBA-15 proposta por Zhao et al., (1998a). As amostras de AISBA-15 e Mo/AISBA-15 apresentaram três reflexões no difratograma bem definidas, cujos índices de miller são (100), (110) e (200), respectivamente. Implicando, portanto, que todos eles possuem simetria hexagonal (p6mm) altamente ordenada e estrutura mesoporosa bem organizada, correspondendo aos resultados encontrados por Zhao e colaboradores (GAO et al., 2015). Foi possível observar ainda que a impregnação e nova calcinação não destruiu e não deformou as características estruturais do AISBA-15,

demonstrando uma grande semelhança entre os materiais para o primeiro índice de Miller (100), o que indica uma organização estrutural satisfatória.

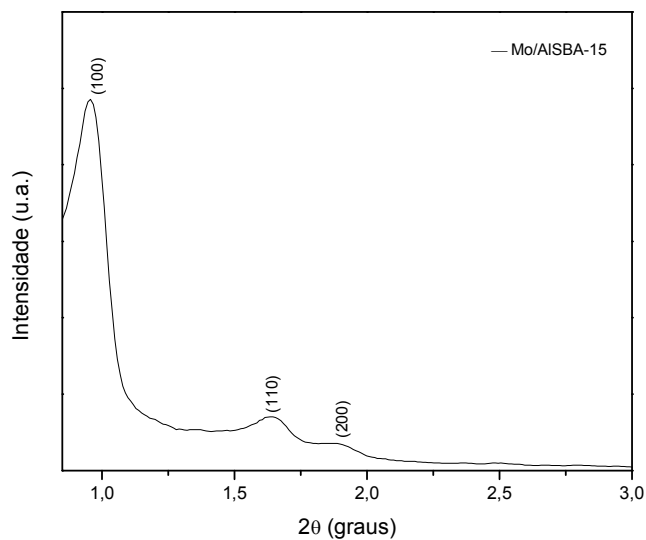
Os valores de espaçamentos foram calculados de acordo com a (Equação 1) sendo utilizado os picos de difração referentes aos planos (100), os quais corresponderam a $d_{100} = 10,7$ nm (AISBA-15) e $d_{100} = 9,22$ nm (Mo/AISBA-15). Para os parâmetros de célula unitária (a_0) foi utilizada a (Equação 2). Os valores obtidos para a_0 foram de 12,35 nm (AISBA-15) e 10,65 nm (Mo/AISBA-15). Esses valores encontrados se assemelham àqueles descritos na literatura.

Figura 20 - DRX em baixo ângulo da Amostra AISBA-15



Fonte: Autoria própria.

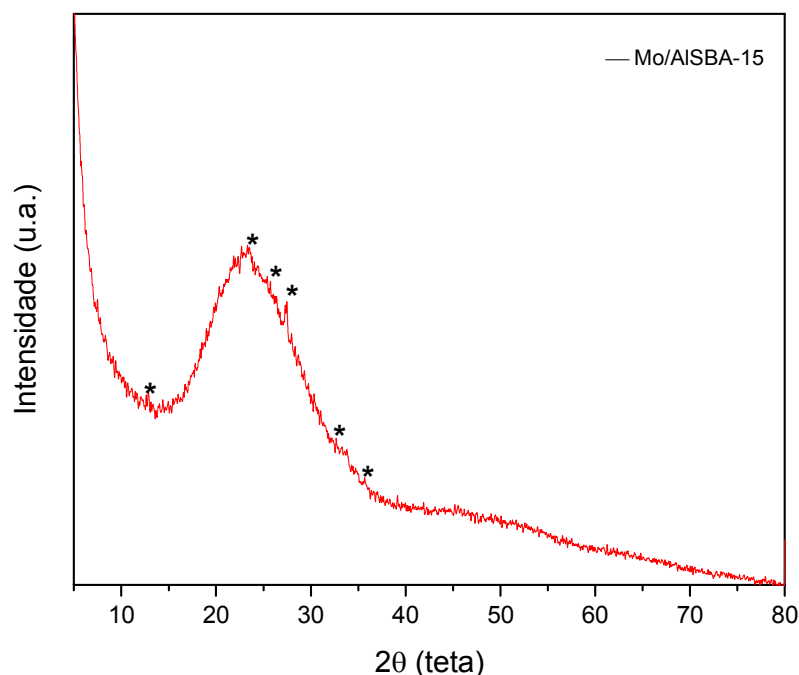
Figura 21 - DRX em baixo ângulo da Amostra Mo/AlSBA-15



Fonte: Autoria própria.

A Figura 22 traz o DRX a alto ângulo entre 5 a 80° para a amostra de Mo/AlSBA-15. Essa análise foi realizada para determinar qual a fase de óxido de molibdênio presente na sílica mesoporosa após a impregnação e nova calcinação. Para tanto, a identificação de fases foi realizada utilizando o *software* MAUD. O óxido suportado na sílica mesoporosa AlSBA-15 apresentou reflexões características do MoO₃, segundo *Crystallography Open Database* por meio da ficha cristalográfica (1011043.cif).

Figura 22 - DRX em alto ângulo da Amostra Mo/AlSBA-15



Fonte: Autoria própria.

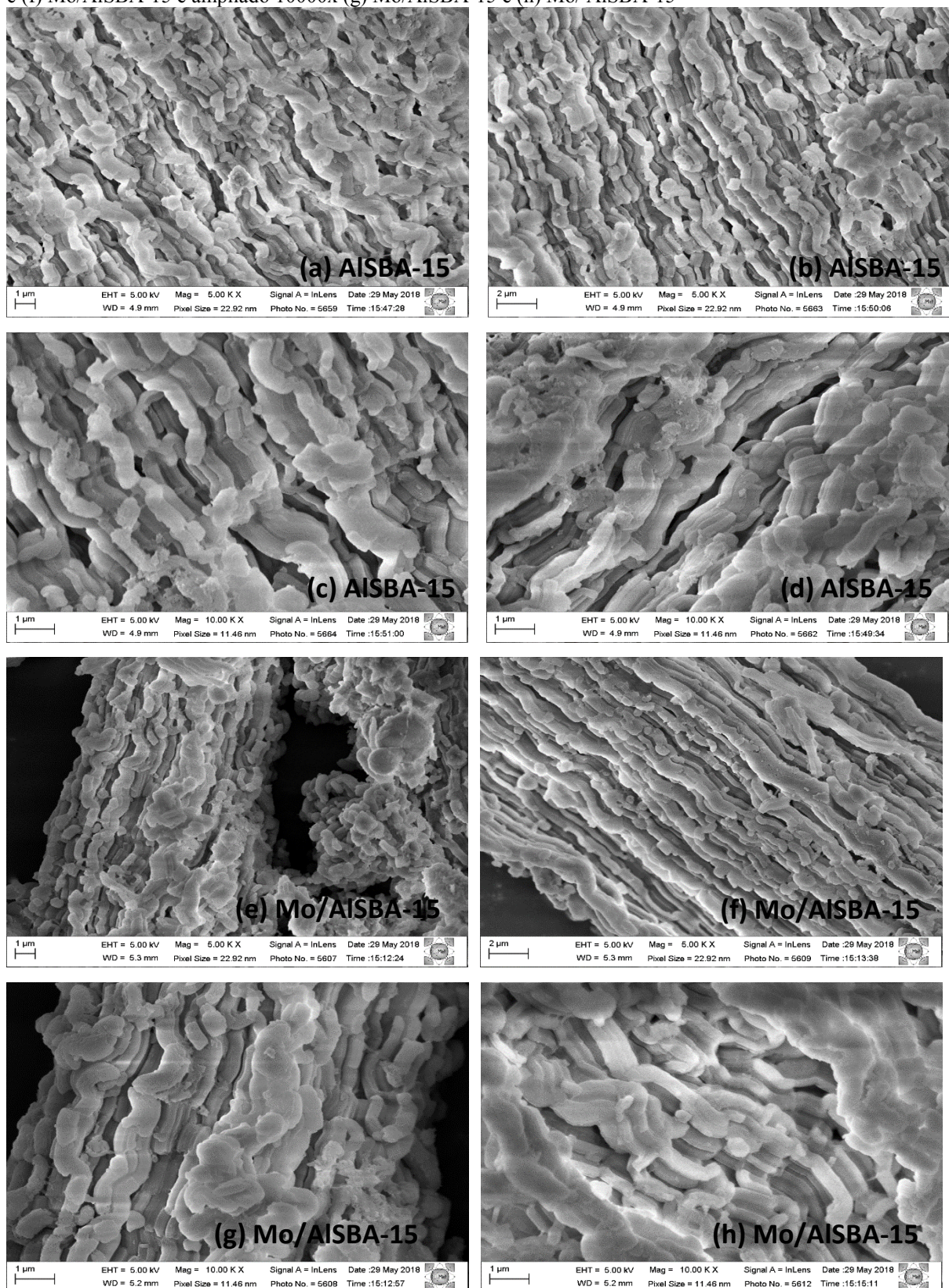
5.2.3 Microscopia eletrônica por varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

A microscopia eletrônica por varredura (MEV) foi utilizada a fim de obter informações morfológicas sobre os materiais mesoporosos em estudo. Sendo possível observar, portanto, se os tratamentos utilizados na preparação do suporte e a impregnação do metal levaram a modificação do material. Adicionalmente a essa técnica, foi utilizada a técnica de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) para determinar quais os elementos químicos presentes nos materiais por meio da energia dos elétrons que é emitida em determinado comprimento de onda dos raios-X.

A Figura 23 apresenta as micrografias para as amostras AlSBA-15 e Mo/AlSBA-15 em diferentes ampliações. As amostras analisadas consistem em partículas não uniformes com grande área de superfície externa em função da rugosidade do material (OOI, 2004). É possível observar que esse aspecto rugoso é mais nítido para amostra impregnada com molibdênio, o que pode ser um indicativo da distribuição do metal na superfície e poros do material. Quanto a sua morfologia, as amostras apresentam uma morfologia tipo vermicular na forma de tubos cilíndricos com muitos domínios do tipo corda, característico de materiais

do tipo SBA-15 (ZHAO, 1998a; NASCIMENTO et al., 2014). Esses resultados demonstram que inserção do metal na estrutura do material mesoporoso não modificou sua morfologia, corroborando com os resultados outrora encontrados por meio do DRX a baixo ângulo.

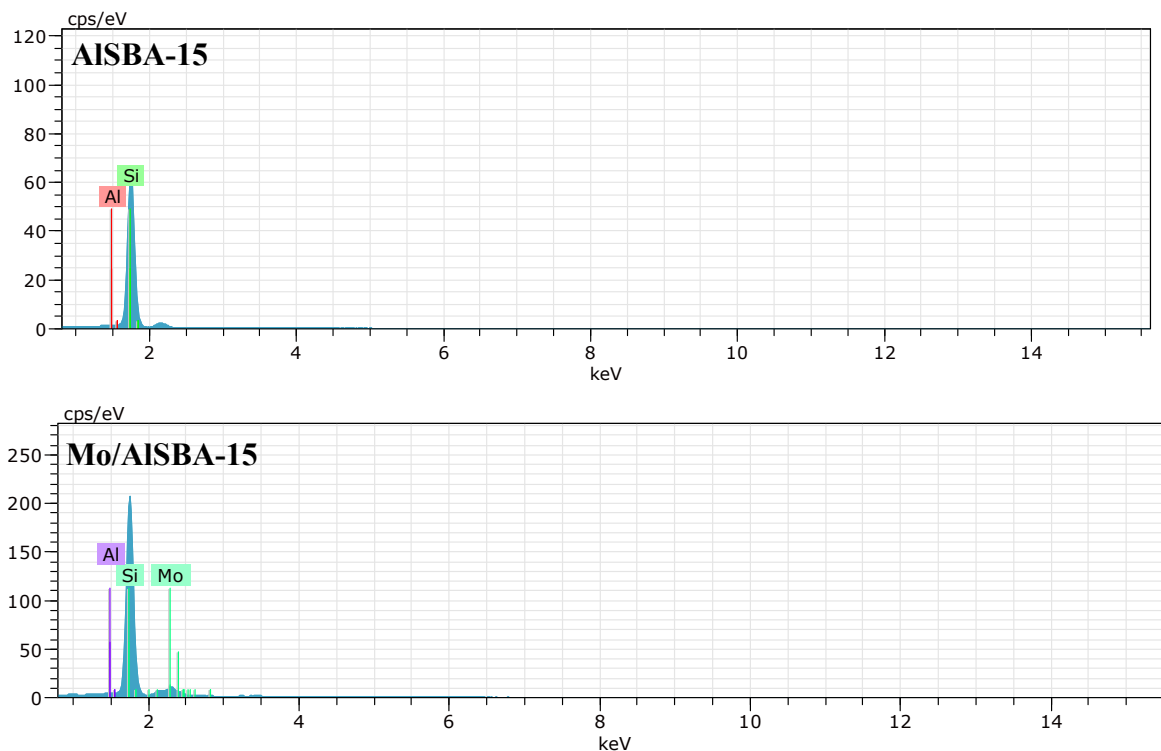
Figura 23 - Micrografias do suporte ampliado 5000x (a) AISBA-15 e (b) AISBA-15 e ampliado 10000x (c) AISBA-15 e (d) AISBA-15. Micrografias do suporte impregnado com metal ampliado 5000x (e) Mo/AISBA-15 e (f) Mo/AISBA-15 e ampliado 10000x (g) Mo/AISBA-15 e (h) Mo/ AISBA-15



Fonte: Autoria própria.

Complementando as análises de microscopia eletrônica de varredura, a Figura abaixo (Figura 24), traz os espectros de EDS para área selecionada. É possível observar para a amostra de AISBA-15 a presença de picos relativos aos elementos silício e alumínio. Para amostra Mo/AISBA-15, adicionalmente a esses elementos, observa-se a presença do metal molibdênio. Confirmando, portanto, a inserção do metal na estrutura do material mesoporoso.

Figura 24 - Espectroscopia de energia dispersiva para o suporte puro (a) AISBA-15 e para o suporte impregnado com o metal (b) Mo/AISBA-15

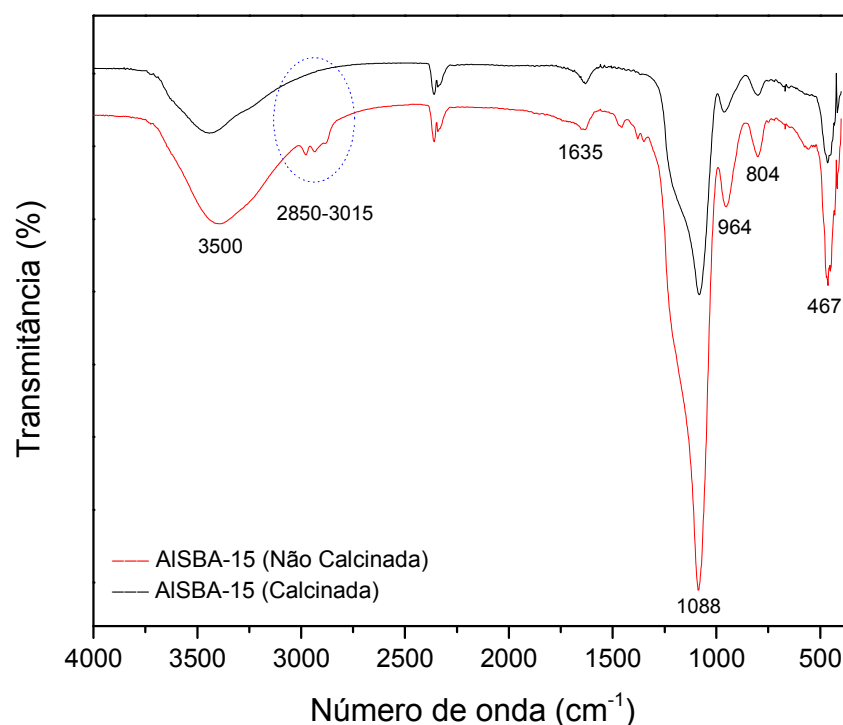


Fonte: Autoria própria.

5.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A fim de verificar a eficiência da calcinação na remoção do direcionador orgânico na amostra de AISBA-15, foram coletados os espectros vibracionais de FTIR antes e depois da calcinação. Através da análise, foi possível identificar as frequências vibracionais referentes aos grupos funcionais orgânicos que compõem o direcionador de estrutura (P123), bem como frequências vibracionais referentes à estrutura do SBA-15. A Figura 25 apresenta os espectros de infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} das amostras AISBA-15 calcinada e não calcinada.

Figura 25 - Espectros vibracionais na região do infravermelho para as amostras de AISBA-15 calcinada e não calcinada



Fonte: Autoria própria.

Os espectros vibracionais para as amostras de AISBA-15 calcinada e não calcinada permitiram observar diferentes bandas, as quais estão listadas na Tabela 6. Segundo Rostamnia, Doustkhah e Zeynizadeh (2016), a banda na região de 1635 cm^{-1} pode ser atribuída a frequência de vibrações da água absorvida na estrutura da sílica, ou seja, a interação da água com a superfície do suporte. Quanto à banda em torno de 3500 cm^{-1} , essa é atribuída ao estiramento vibracional dos grupos hidroxilas internos e externos da estrutura mesoporosa. Como podemos observar, ambas as bandas sofreram um aumento após o processo de calcinação. No primeiro caso (1635 cm^{-1}), esse aumento pode estar relacionado a liberação de volume poroso após a retirada do direcionador orgânico, possibilitando uma maior interação entre a água e a superfície do suporte. No segundo caso (3500 cm^{-1}), o aumento pode estar relacionado com uma maior concentração de grupos silanois após a retirada do direcionador orgânico da estrutura. A banda observada na faixa de $3015\text{--}2850\text{ cm}^{-1}$ se refere ao estiramento das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do direcionador orgânico (GHORBANI-VAGHEI; HEMMATI; VEISI, 2014).

Segundo Gao et al. (2015), a banda por volta de 1088 cm^{-1} refere-se ao estiramento vibracional assimétrico da ligação Si-O-Si presente na estrutura do SBA-15, já as bandas 804 cm^{-1} e 467 cm^{-1} podem ser atribuída ao estiramento simétrico e a deformação da ligação Si-O-Si, respectivamente. Adicionalmente, uma banda a 964 cm^{-1} é associada ao estiramento da ligação Si-OH dos grupos silanois presentes no SBA-15 (XIE; ZHAO, 2014).

Os dados obtidos através do espectro de infravermelho permitem afirmar que a etapa de calcinação foi eficiente na remoção do direcionados orgânico de estruturas, tendo em vista que as bandas referentes a presença do mesmo (3015-2850) desapareceram para amostra calcinada.

Tabela 6 - Dados referentes às frequências vibracionais observadas e eventos atribuídos para os espectros de amostra de AISBA-15

Número de onda (cm^{-1})	Atribuições
3500	Estiramento vibracional dos grupos hidroxilas internos e externos da estrutura mesoporosa.
1635	Interação da água com a superfície do suporte mesoporoso.
3015-2850	estiramento das ligações C-H dos grupos CH_2 e CH_3 do direcionador orgânico
1088	Estiramento vibracional assimétrico da ligação Si-O-Si presente na estrutura do SBA-15
804 e 467	Estiramento simétrico e a deformação da ligação Si-O-Si, respectivamente.
964	Estiramento da ligação Si-OH dos grupos silanois presentes no SBA-15.

Fonte: Autoria própria.

5.3 COMPORTAMENTO DO ÓLEO DE MACAÚBA PURO SOBRE OS CATALISADORES AISBA-15 E MO/AISBA-15

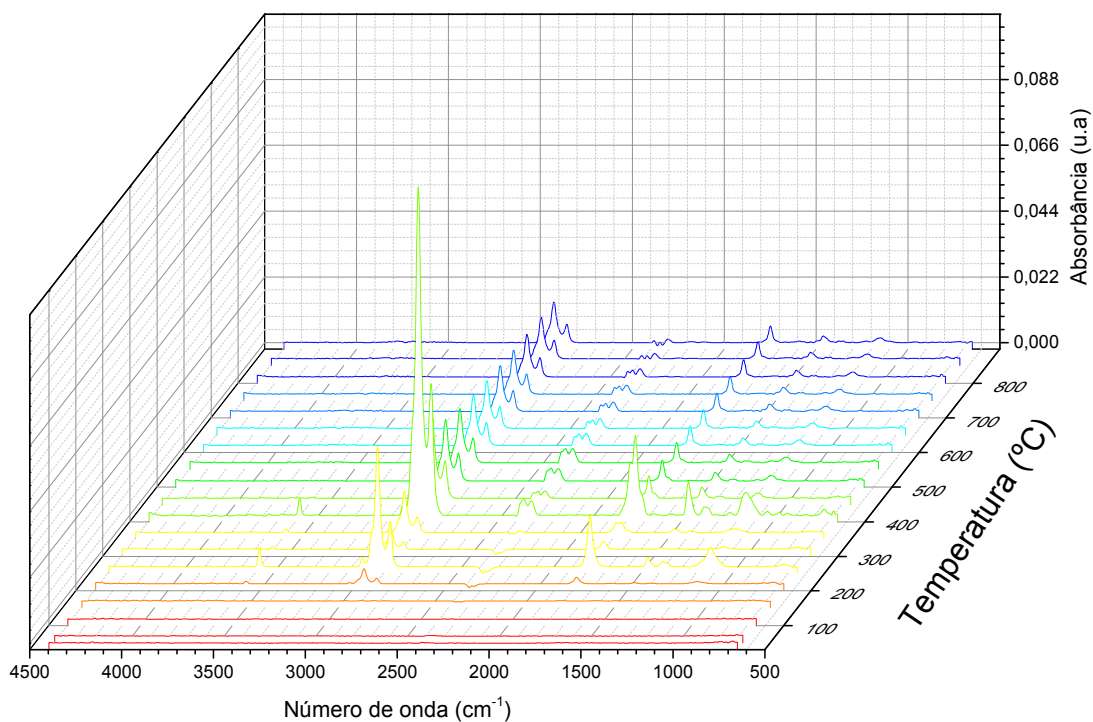
5.3.1 Espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) acoplada a análise termogravimétrica (TGA-FTIR)

Segundo Bassilakis, Carangelo e Wójtowicz (2001), devido à enorme diversidade de matérias-primas de biomassa existentes, há uma grande necessidade de modelos robustos e abrangentes que permitam avaliar a pirólise desses resíduos prevendo a produtividade dos produtos formados em função das características da matéria-prima. Um desses modelos é a análise TGA-FTIR. Essa metodologia permite produzir resultados quantitativos relevantes que melhoram a compreensão química da pirólise, através da obtenção dos seus possíveis produtos utilizando a caracterização por espectroscopia na região de infravermelho por

transformada de fourier e a degradação térmica do óleo de macaúba com e sem catalisador por meio da termogravimetria.

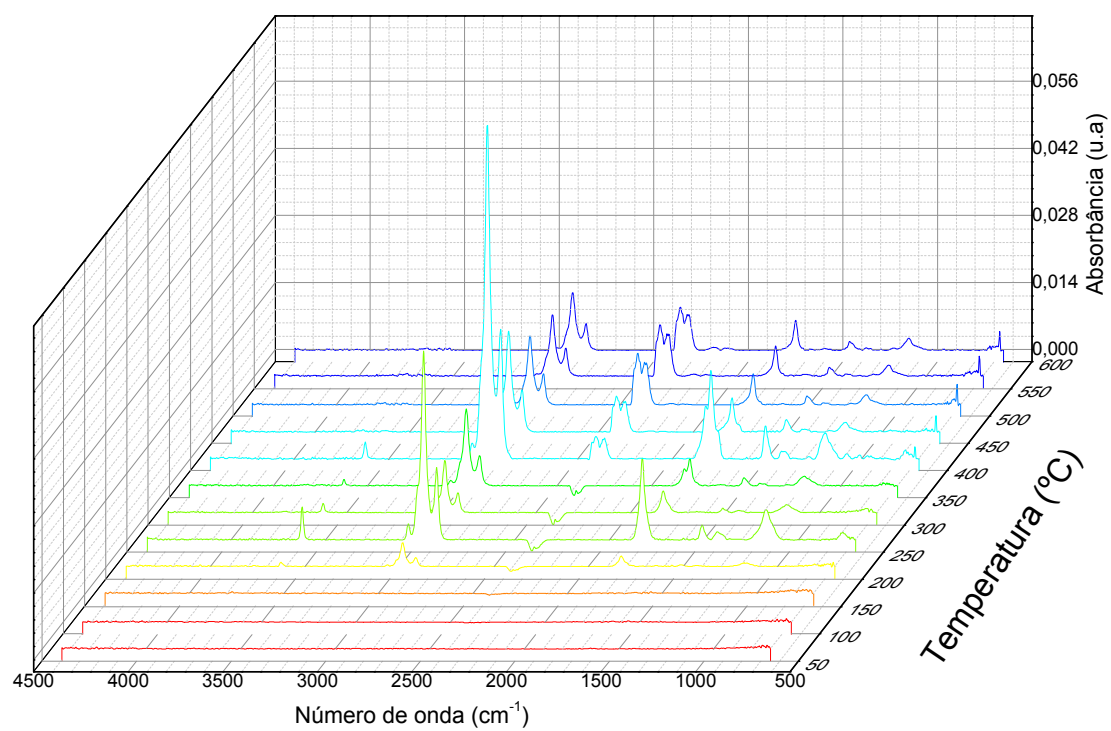
As Figuras 26, 27 e 28 trazem os gráficos de TGA-FTIR referentes às amostras de óleo de macaúba puro e óleo de macaúba com os catalisadores AISBA-15 e Mo/AISBA-15. Através da análise dos gráficos é possível observar que o aumento da temperatura resulta em um aumento dos valores de absorbância, apresentando em suas temperaturas iniciais valores de absorbância muito baixos.

Figura 26 - TGA-FTIR do óleo de macaúba puro



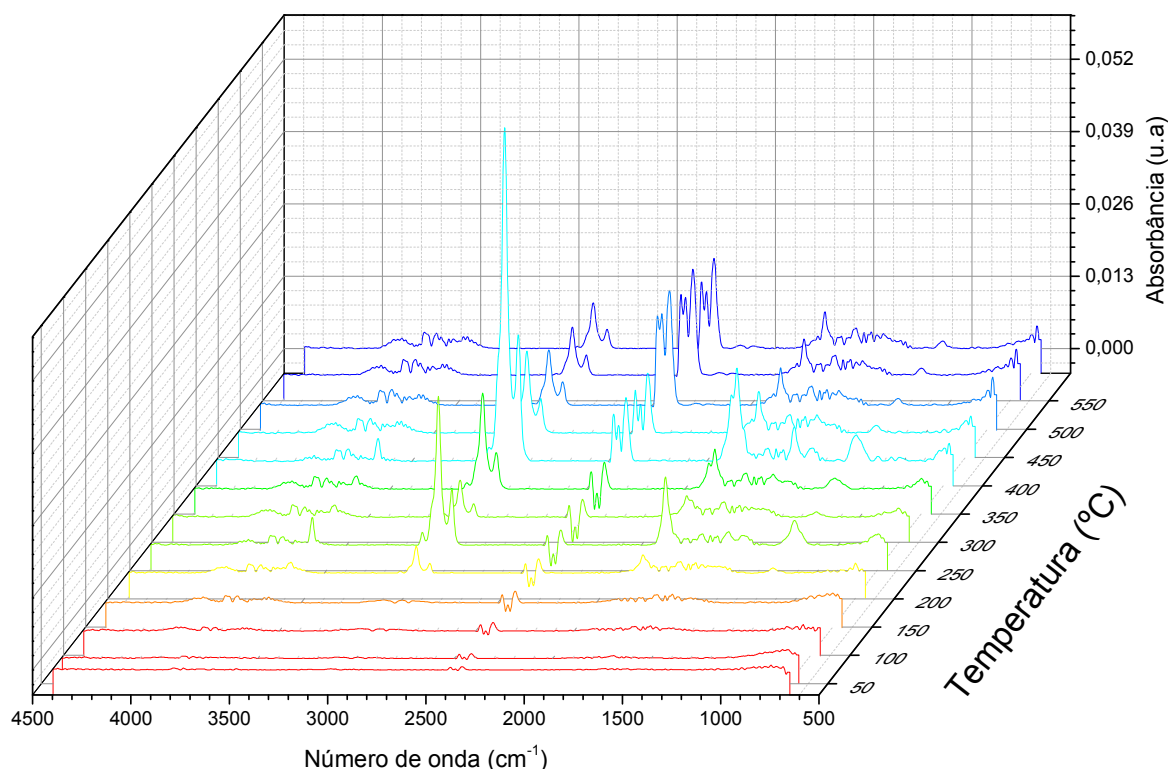
Fonte: Autoria própria.

Figura 27 - TGA-FTIR do óleo de macaúba com o catalisador AISBA-15



Fonte: Autoria própria.

Figura 28 - TGA-FTIR do óleo de macaúba com o catalisador Mo/AlSBA-15



Fonte: Autoria própria.

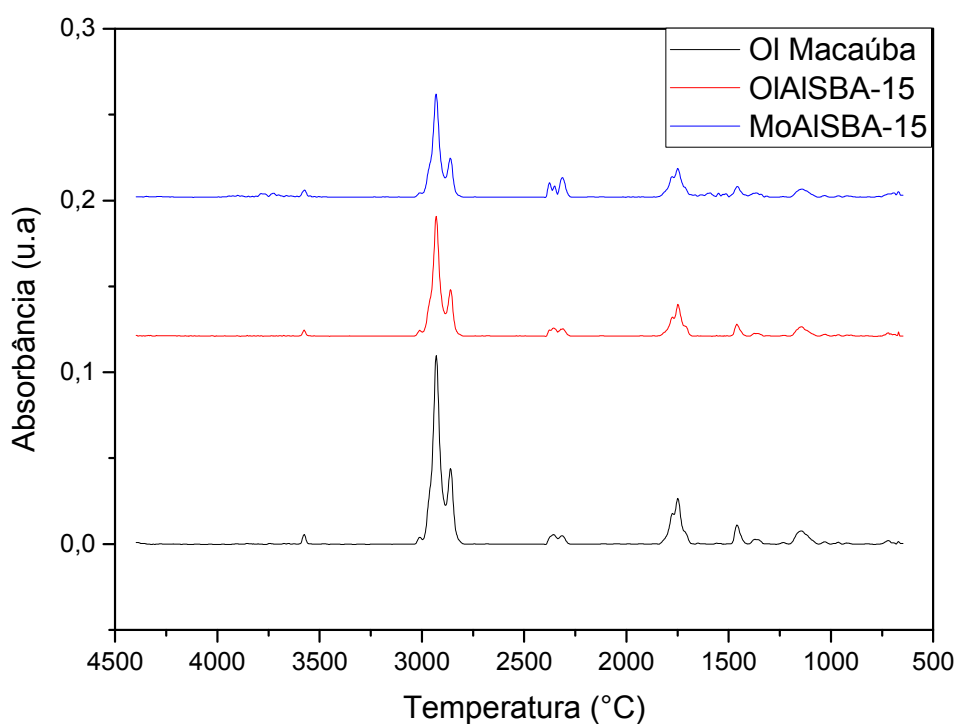
Analisando as Figuras das amostras de óleo puro e óleo com os catalisadores é possível observar que as mesmas apresentam algumas bandas em comum. A primeira banda de absorção que aparece por volta 3580 cm^{-1} refere-se à ligação O-H correspondente ao processo de desidroxilação de ácidos graxos livres. Como esperado, essa banda se mostra mais intensa para as amostras com catalisadores, especialmente para a amostra com o Mo/AlSBA-15, indicando que para essas amostras o processo de desidroxilação dos ácidos graxos se dá de maneira mais pronunciada.

As bandas que aparecem na faixa $2923\text{--}2854\text{ cm}^{-1}$ correspondem às vibrações de estiramento assimétrica e simétrica, respectivamente da ligação C-H do grupo metileno CH_2 e estão relacionadas aos hidrocarbonetos alifáticos (ALTINO, COSTA e CUNHA, 2017; RIBEIRO et al., 2017). Embora em menor intensidade, o grupo alceno também está presente nos produtos, sua banda aparece por volta de 3014 cm^{-1} . O grupo alceno é formado a partir do craqueamento de alquenila. Uma segunda banda mais intensa aparece por volta de 1745 e é atribuída à vibração de estiramento da ligação (-C-C=O-) do grupo éster carbonilo presente em triglicerídeos (RÍO et al., 2016).

Quanto às bandas que aparecem na faixa $1465\text{--}1378\text{ cm}^{-1}$, essas correspondem à deformação angular simétrica da ligação C-H presente em hidrocarbonetos alifáticos saturados (VIEIRA et al., 2012; RIBEIRO et al., 2017). As bandas que aparecem por volta de 1147 cm^{-1} são referentes aos grupos éter e aldeído que são formados sucessivamente a partir da desoxigenação do éster (LI et al., 2015).

Adicionalmente as bandas já citadas, observou-se para as amostras de óleo de macaúba com AISBA-15 e de maneira mais pronunciada para a amostra contendo Mo/AISBA-15, a presença de bandas referentes a ligação (C=O) do CO₂ nas faixas 2400-2250, conforme apresentado através da Figura 29 (CEYLAN; GOLDFARB, 2015). É possível observar um aumento na intensidade desses picos a partir de 400 °C, temperatura na qual, no geral, começam a ocorrer os processos de pirólise.

Figura 29 - FTIR das amostras de óleo de macaúba puro, com AISBA-15 e Mo/AISBA-15 na temperatura de pirólise



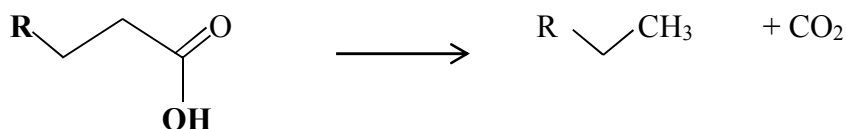
Fonte: Autoria própria.

A presença do grupo CO₂ no espectro de TGA-FTIR sugere que a decomposição do óleo de macaúba ocorreu por meio de reações de craqueamento. Nessa reação, o triglicerídeo é decomposto, levando à formação de ácidos carboxílicos, acroleína e cetenos. Esses últimos, em função de sua instabilidade, mais tarde serão decompostos em ésteres, hidrocarbonetos e

ácidos carboxílicos. Na sequência da reação, a decomposição térmica dos ácidos carboxílicos ocorre por meio de uma reação de descarboxilação, na qual são gerados CO₂ e um hidrocarboneto, sem a formação de novas insaturações, conforme apresentado pela Figura 30 (SUAREZ et al., 2007).

Conforme é possível visualizar pela Figura 30, o resultado da descarboxilação é a desoxigenação dos ácidos carboxílicos, formando hidrocarbonetos. A presença das bandas referentes ao dióxido de carbono para as amostras com os catalisadores permitiram verificar que os mesmos foram eficientes em termo da desoxigenação do óleo de macaúba, tendo em vista que para a amostra de óleo puro não foi possível verificar a presença das bandas referentes ao CO₂.

Figura 30 - Reação de descarboxilação



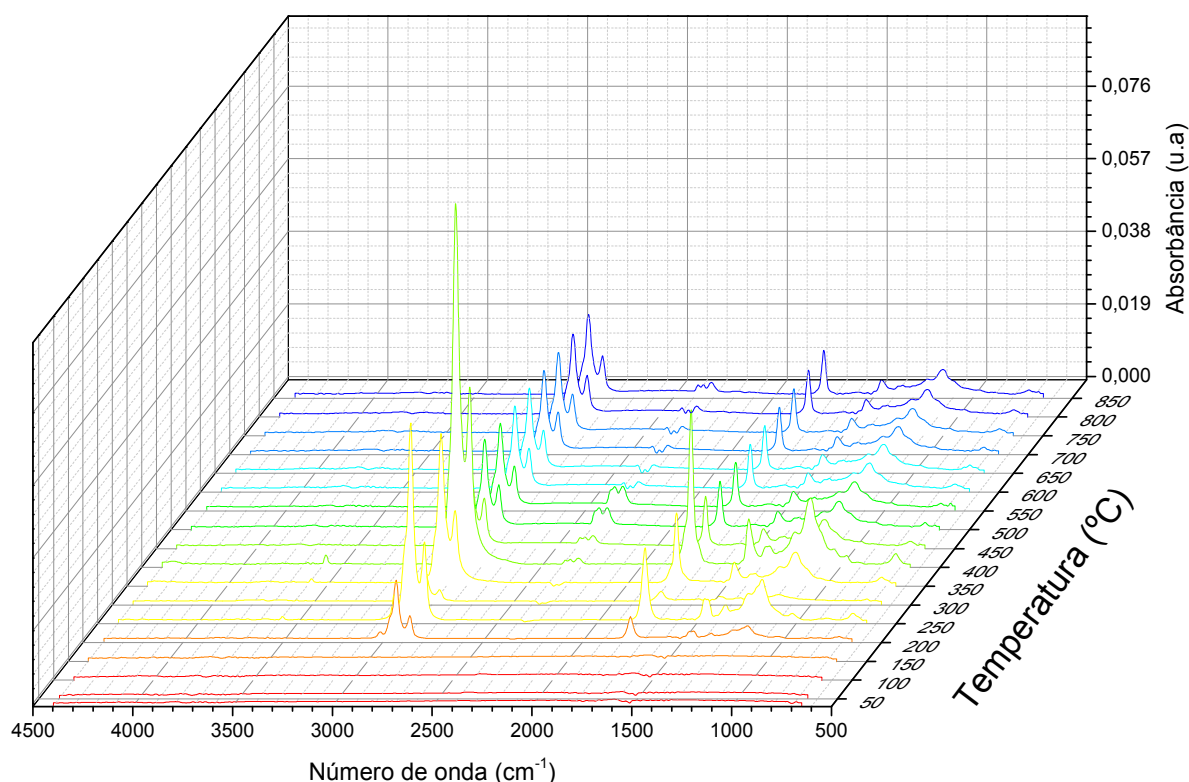
Fonte: Autoria própria.

Como já mencionado, visando facilitar os posteriores processos de conversão do óleo de macaúba em biocombustíveis a partir da redução dos ácidos graxos livres, foi realizada a esterificação do óleo. A Figura 31 a seguir traz o gráfico TGA-FTIR para a amostra de óleo de macaúba esterificado. Analisando o gráfico, é possível observar que as bandas são mais nítidas quando comparado ao óleo de macaúba puro, indicando que o processo de esterificação contribui para estabilidade térmica do óleo. Observa-se ainda que para amostra de óleo esterificado as bandas correspondentes aos hidrocarbonetos alifáticos são mais acentuadas que àquelas referentes ao óleo de macaúba puro. Avaliando a região por volta de 1745 no espectro de infravermelho para o óleo esterificado é possível visualizar que para essa amostra a banda se mostra mais acentuada quando comparado com a amostra de óleo de macaúba puro. Esse resultado era esperado tendo em vista que essa banda corresponde aos compostos ésteres, e como relatado anteriormente, o resultado da reação de esterificação é a formação de ésteres com propriedades químicas melhoradas. Corroborando, portanto, com os resultados outrora encontrados através do índice de acidez.

Entretanto, a principal diferença entre a amostra de óleo puro e do óleo tratado reside no fato, de para esse último, as reações se iniciarem a uma temperatura mais baixa. Enquanto as amostras de óleo de macaúba sem tratamento prévio apresentaram as primeiras bandas a uma temperatura de 250 °C, para o óleo esterificado a partir de 200 °C já é possível observar a

primeira banda bem definida correspondente aos compostos alifáticos. Desse modo, é possível afirmar que os processos de esterificação de fato poderão facilitar posteriores processos de conversão de óleo de macaúba em biocombustíveis.

Figura 31 - TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado



Fonte: Autoria própria.

As Figuras 32 e 33 trazem os gráficos TGA-FTIR para as amostras de óleo de macaúba esterificado com AlSBA-15 e Mo/ AlSBA-15 , respectivamente. É possível observar que as bandas referentes aos compostos oxigenados praticamente desaparecem acima da temperatura de pirólise. Assim como, diferentemente do óleo de macaúba esterificado sem os catalisadores, há presença de bandas referentes ao CO₂, sugerindo que está ocorrendo a desoxigenação do óleo vegetal, conforme apresentado através da Figura 34.

Entretanto, quando se avalia o gráfico TGA-FTIR é possível observar que essas bandas aparecem em menor intensidade quando comparado aos gráficos do óleo de macaúba puro com os catalisadores, isso porque para o óleo de macaúba esterificado as propriedades do óleo já foram melhoradas, através da formação de ésteres com propriedades químicas

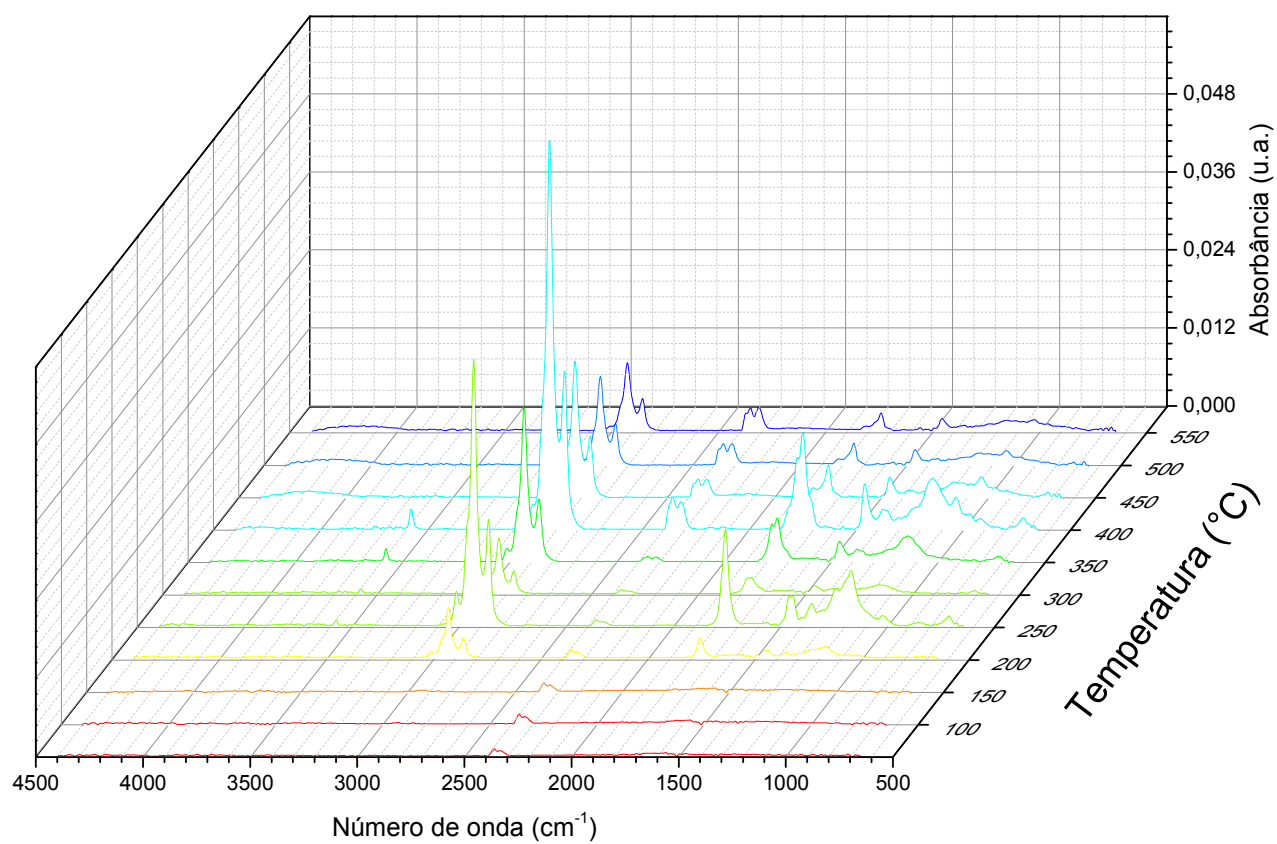
superiores. Assim, há uma menor concentração de ácidos carboxílicos que necessitem ser desoxigenados, e como consequência do menor número de reações de descarboxilação do óleo vegetal, uma concentração menor de CO₂ nas correntes gasosas. Os espectros vibracionais para todas as amostras permitiram observar algumas bandas em comum às quais estão listadas na Tabela 7. Foi possível observar também para todas as amostras que continham os catalisadores bandas referentes à presença de CO₂.

Tabela 7 - Dados referentes às frequências vibracionais observadas e eventos atribuídos para os espectros das amostras de óleo de macaúba puro e esterificado e dos óleos com os catalisadores

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3580	Ligação O-H correspondente ao processo de desidroxilação de ácidos graxos livres.
2923-2854	Vibrações de estiramento assimétrica e simétrica, respectivamente da ligação C-H do grupo metileno CH ₂
1745	Vibração de estiramento da ligação (-C-C=O-) do grupo éster carbonilo presente em triglicerídeos
1465-1378	Deformação angular simétrica da ligação C-H presente em hidrocarbonetos alifáticos saturados
1147	Ligação C-O dos grupos éter e aldeído
2400-2250	Ligação (C=O) do CO ₂

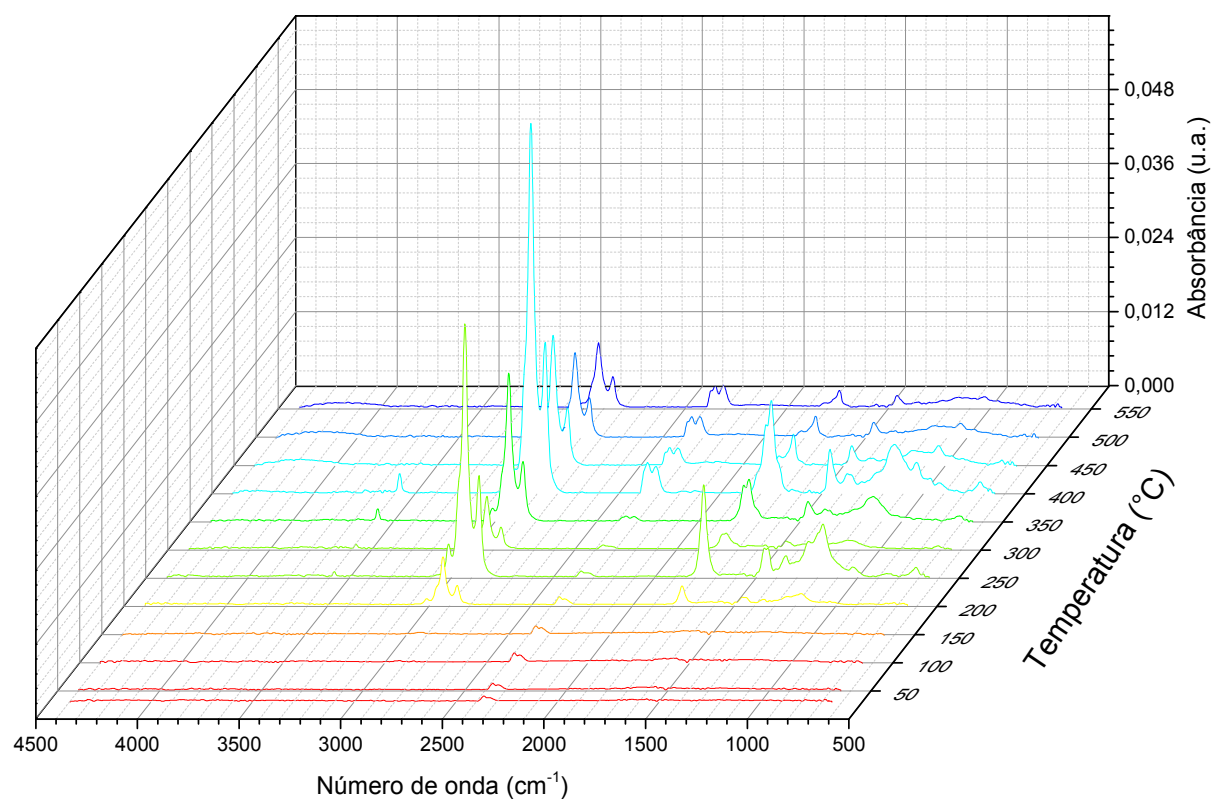
Fonte: Autoria própria.

Figura 32 - TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado com AISBA-15



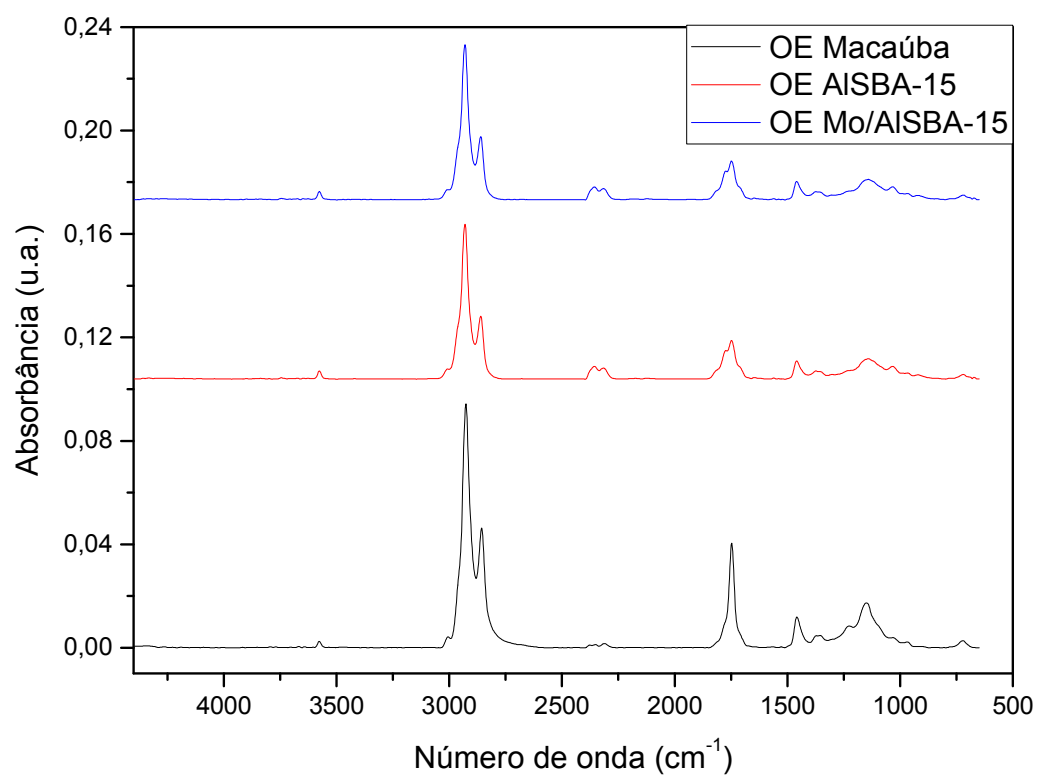
Fonte: Autoria Própria.

Figura 33 - TGA-FTIR do óleo de macaúba esterificado com Mo/AlSBA-15



Fonte: Autoria Própria.

Figura 34 - FTIR das amostras de óleo de macaúba esterificado puro, com AISBA-15 e Mo/AISBA-15 na melhor temperatura de conversão



Fonte: Autoria própria.

6. CONCLUSÕES

Diante dos resultados obtidos durante a execução do presente trabalho, é possível formular algumas conclusões sobre o mesmo. É possível concluir que os materiais mesoporosos sintetizados pelo método hidrotérmico AISBA-15 e Mo/AISBA-15 foram obtidos com êxito, conforme comprovado pelas técnicas de caracterizações realizadas:

1. As difrações de raios-X mostraram através das reflexões características que a estrutura hexagonal foi formada, observou-se ainda que a impregnação com o metal molibdênio não danificou a estrutura do material;
2. Os espectros de infravermelho apresentaram absorções típicas de materiais SBA-15, bem como para amostra calcinada o desaparecimento das bandas referentes ao direcionador orgânico de estruturas;
3. O suporte apresentou morfologia do tipo vermicular com tubos cilíndricos, característica de materiais do tipo SBA-15;
4. O catalisador contendo molibdênio na composição planejada foi obtido com sucesso, indicando a manutenção das características de estrutura e morfologia.

Quanto ao comportamento do óleo de macaúba puro e esterificado sobre os catalisadores AISBA-15 e Mo/AISBA-15 é possível concluir que:

1. Nas análises obtidas por TGA-FTIR, verificou-se que as peneiras moleculares, especialmente a funcionalizada, Mo/AISBA-15, apresentaram atividade catalítica considerável tanto para o óleo de macaúba puro quanto para o óleo de macaúba esterificado. Observou-se para as amostras com catalisador uma diminuição dos produtos oxigenados, por meio de reações de desoxigenação. Fato esse comprovado pela presença de bandas referentes ao CO₂ para as amostras com AISBA-15 e Mo/AISBA-15. Para as amostras contendo molibdênio foi possível observar bandas mais intensas referentes ao CO₂, o que pode ser um indicativo de que para essas amostras as reações de desoxigenação ocorreram de maneira mais significativa.
2. Foi possível observar através dos gráficos TGA-FTIR que o processo de esterificação de óleos vegetais com alta concentração de ácidos graxos livres se mostra promissor, tendo em vista que para o óleo esterificado as bandas referentes aos compostos oxigenados praticamente desapareceram acima da temperatura de pirólise, bem como a uma temperatura 50 °C inferior ao óleo puro bruto já é possível observar as primeiras bandas referentes aos compostos alifáticos.

REFERÊNCIAS

- ABREU, A. G. et al. The genetic structure and mating system of *Acrocomia aculeata* (Arecaceae). **Genetics And Molecular Biology**, [s.l.], v. 35, n. 1, p.116-121, 2012. FapUNIFESP (SciELO).
- ACUÑA, R. H. et al. SBA-15 Mesoporous Silica as Catalytic Support for Hydrodesulfurization Catalysts—Review. **Materials**, [s.l.], v. 6, n. 9, p.4139-4167, 17 set. 2013. MDPI AG.
- AGÊNCIA DE SERVIÇOS PÚBLICOS DE ENERGIA DO ESTADO DO ESPÍRITO SANTO. **Atlas de bioenergia do Espírito Santo**. Vitória: ASPE, 2013.
- ALMEIDA, C. M. T. **Craqueamento do óleo de pinhão-manso e de seus principais ácidos graxos para produção de bio-óleo**. 2015. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2015.
- ALTINO, H. O. N.; COSTA, B. E. S.; CUNHA, R. N. Biosorption optimization of Ni(II) ions on Macauba (*Acrocomia aculeata*) oil extraction residue using fixed-bed column. **Journal Of Environmental Chemical Engineering**, [s.l.], v. 5, n. 5, p.4895-4905, out. 2017. Elsevier BV.
- ANCA-COUCÉ, A. Reaction mechanisms and multi-scale modelling of lignocellulosic biomass pyrolysis. **Progress In Energy And Combustion Science**, [s.l.], v. 53, p.41-79, mar. 2016. Elsevier BV.
- ASHOK, B. et al. Lemon peel oil – A novel renewable alternative energy source for diesel engine. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 139, p.110-121, maio 2017. Elsevier BV.
- BALAT, M. et al. Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals. Part 1: Pyrolysis systems. **Energy Conversion and Management**, v. 50, n. 12, p. 3147–3157, 2009.
- BARBOSA, M. N. **Síntese, Caracterização e Aplicação de MCM-41 com Diisopropilamina no Processo de Adsorção do Dióxido de Carbono**. 2009. 104 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
- BASSILAKIS, R; CARANGELO, R. M; WÓJTOWICZ, M. A. TG-FTIR analysis of biomass pyrolysis. **Fuel**, [s.l.], v. 80, n. 12, p.1765-1786, out. 2001. Elsevier BV.
- BORGES, A. C. P. et al. Renewable energy: a contextualization of the biomass as power supply. **Rede: Revista Eletrônica do PRODEMA**, [s.l.], v. 10, n. 02, p.23-36, 7 dez. 2016. REDE – Revista Eletronica do PRODEMA.
- BOTAS, J.A. et al. Catalytic conversion of rapeseed oil into raw chemicals and fuels over Ni- and Mo-modified nanocrystalline ZSM-5 zeolite. **Catalysis Today**, [s.l.], v. 195, n. 1, p.59-70, nov. 2012. Elsevier BV.

BRAGA, R. M. et al. Kinetic study of template removal of MCM-41 derived from rice husk ash. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 111, n. 2, p.1013-1018, 26 jun. 2012. Springer Nature

BRIDGWATER, A. V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. **Biomass And Bioenergy**, [s.l.], v. 38, p.68-94, mar. 2012. Elsevier BV.

CASTELO-BRANCO, V. N.; TORRES, A. G. Capacidade antioxidante total de óleos vegetais comestíveis: determinantes químicos e sua relação com a qualidade dos óleos. **Revista de Nutrição**, [s.l.], v. 24, n. 1, p.173-187, fev. 2011. FapUNIFESP (SciELO).

CÉSAR, A. S. et al. The prospects of using *Acrocomia aculeata* (macaúba) a non-edible biodiesel feedstock in Brazil. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 49, p.1213-1220, set. 2015.

CETEC - FUNDAÇÃO CENTRO TECNOLÓGICO DE MINAS GERAIS. Produção de combustíveis líquidos a partir de óleos vegetais: Estudo das oleaginosas nativas de Minas Gerais. **Relatório Final do Convênio STI- MIC/CETEC**, v. 1, 152 p., 1983.

CEYLAN, S.; GOLDFARB, J. L.. Green tide to green fuels: TG-FTIR analysis and kinetic study of *Ulva prolifera* pyrolysis. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 101, p.263-270, set. 2015. Elsevier BV.

CHARUSIRI, W. Fast Pyrolysis of Residues from Paper Mill Industry to Bio-oil and Value Chemicals: Optimization Studies. **Energy Procedia**, [s.l.], v. 74, p.933-941, ago. 2015. Elsevier BV.

COIMBRA, M. C.; JORGE, N. Characterization of the pulp and kernel oils from *Syagrus oleracea*, *Syagrus romanzoffiana*, and *Acrocomia aculeata*. **Journal of Food Science**, v. 76, n. 8, p. 1156-1161, 2011.

CORIOLOANO, A. C. F. et al. Development of HZSM-5/AlMCM-41 hybrid micro-mesoporous material and application for pyrolysis of vacuum gasoil. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 172, p.206-212, maio 2013. Elsevier BV.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Campinas: Editora Unicamp, 2008.

COSTA, L. S. **Materiais Híbridos Mesoestruturados Funcionalizados via Co-condensação Aplicados na Sorção**. 2012. 118 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.

DANTAS, T. C. M. **Síntese e Caracterização de Materiais Mesoporosos Inorgânicos-orgânicos para Aplicação na Adsorção de Gás Carbônico**. 2016. 126 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

DINIZ, J. **Conversão Térmica da Casca de Arroz à Baixa Temperatura: Produção de Bio-óleo e Resíduo Sílico-Carbonoso Adsorvente**. 2005. 156 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2005.

ENGINEERING CONFERENCES INTERNATIONAL, 2017, Edimburgo. **Pyrolytic temperature evaluation of macauba biochar for uranium adsorption from aqueous solutions**. Edimburgo: Eci Digital Archives, 2017. 18 p.

EVARISTO, A. B. et al. Potencial energético dos resíduos do fruto da macaúba e sua utilização na produção de carvão vegetal. **Ciência Florestal**, [s.l.], v. 26, n. 2, p.571-577, 20 jun. 2016. Universidad Federal de Santa Maria.

FAVARO, S. P. et al. Macauba (*Acrocomia aculeata*) pulp oil quality is negatively affected by drying fruits at 60 °C. **Brazilian Archives Of Biology And Technology**, [s.l.], v. 60, p.1-10, 2017. FapUNIFESP (SciELO).

FERNANDES, F. R. D. et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Materials SBA-15 Obtained with Different Synthesis Conditions. **Revista Virtual de Química**, [s.l.], v. 8, n. 6, p.1855-1864, 2016.

FERREIRA, N. L. **Pirólise de Biomassa Lignocelulósica Utilizando Diferentes Catalisadores para Produção de Bio-óleo**. 2014. 115 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2014.

GALLO, J. M. R. **Síntese de Carbonos Cerâmicos Mesoporosos para Aplicação como Eletrodos em Células a Combustível a Metanol Direto**. 2010. 125 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2010.

GAO, D. et al. Synthesis of NiMo catalysts supported on mesoporous Al-SBA-15 with different morphologies and their catalytic performance of DBT HDS. **Applied Catalysis B: Environmental**, [s.l.], v. 165, p.269-284, abr. 2015. Elsevier BV.

GAO, J. et al. Facile functionalized of SBA-15 via a biomimetic coating and its application in efficient removal of uranium ions from aqueous solution. **Journal Of Hazardous Materials**, [s.l.], v. 286, p.325-333, abr. 2015.

GHORBANI-VAGHEI, R; HEMMATI, S; VEISI, H. Pd immobilized on amidoxime-functionalized Mesoporous SBA-15: A novel and highly active heterogeneous catalyst for Suzuki–Miyaura coupling reactions. **Journal Of Molecular Catalysis A: Chemical**, [s.l.], v. 393, p.240-247, nov. 2014. Elsevier BV.

GONDIM, A. D. et al. Produção de biodiesel por transesterificação utilizando catalisador heterogêneo (KOH/Al₂O₃). **Holos**, [s.l.], v. 1, p.241-254, 18 jul. 2017. Instituto Federal de Educacao, Ciencia e Tecnologia do Rio Grande do Norte (IFRN).

GOULART, S. M. **Amadurecimento pós-colheita de frutos de macaúba e qualidade do óleo para a produção de biodiesel**. 2014. 66 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Fitotecnia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.

HOFFMANN, F. et al. Silica-Based Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Materials. **Angewandte Chemie International Edition**, [s.l.], v. 45, n. 20, p.3216-3251, 12 maio 2006. Wiley-Blackwell.

IHA, O. K. et al. Physicochemical properties of Syagrus coronata and Acrocomia aculeata oils for biofuel production. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 62, p.318-322, dez. 2014. Elsevier BV.

KLIMOVA, T. et al. Factorial design for the evaluation of the influence of synthesis parameters upon the textural and structural properties of SBA-15 ordered materials. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 93, n. 1-3, p.331-343, jul. 2006. Elsevier BV.

KRESGE, C. T. et al. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. **Nature**, [s.l.], v. 359, n. 6397, p.710-712, out. 1992. Springer Nature

LANES, É. C. M. et al. Alternative fuels: Brazil promotes aviation biofuels. **Nature**, [s.l.], v. 511, n. 7507, p.31-31, 2 jul. 2014.

LASKOWSKA, M.; LASKOWSKI, L.; JELONKIEWICZ, J. SBA-15 mesoporous silica activated by metal ions – Verification of molecular structure on the basis of Raman spectroscopy supported by numerical simulations. **Journal Of Molecular Structure**, [s.l.], v. 1100, p.21-26, nov. 2015. Elsevier BV.

LIMA, T. M. **Oxidação de CO sobre catalisadores de Co e/ou Mn modificados com Mo e suportados em SBA-15 – Efeito do método de preparação e da presença de vapor de água e dióxido de enxofre na atividade catalítica**. 2016. 282 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

LI, H. et al. Comprehensive Investigation of the Thermal Degradation Characteristics of Biodiesel and Its Feedstock Oil through TGA-FTIR. **Energy & Fuels**, [s.l.], v. 29, n. 8, p.5145-5153, 4 ago. 2015.

MAIA, A. A. D.; MORAIS, L. C. Kinetic parameters of red pepper waste as biomass to solid biofuel. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 204, p.157-163, mar. 2016. Elsevier BV.

MARAFON, A. C. et al. **Uso da Biomassa para a Geração de Energia**. Aracaju: Embrapa Tabuleiros Costeiros, 2016. 28 p. (1678-1953).

MATOS, P. R. R. et al. Thermostability and physicochemical properties of two macauba oils and their derivatives related to their use as a lubricant base. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 132, n. 1, p.293-303, 11 dez. 2017. Springer Nature.

MCNUTT, J.; HE, Q. Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal Of Industrial And Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 36, p.1-12, abr. 2016. Elsevier BV.

MELO, P. G. **Produção e Caracterização de Biodieseis Obtidos a Partir da Oleaginosa Macaúba (*Acrocomia aculeata*)**. 2012. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2012.

MESA, M.; SIERRA, L.; GUTH, J. Contribution to the study of the formation mechanism of mesoporous SBA-15 and SBA-16 type silica particles in aqueous acid solutions. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 112, n. 1-3, p.338-350, jul. 2008. Elsevier BV.

MIRANDA, Iara Conceição de. **Aproveitamento Energético a Partir de Resíduos de Biomassa: Bagaço e Palha de Cana de Açúcar**. 2009. 175 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

MOTA, C. S. et al. Exploração sustentável da macaúba para produção de biodiesel: colheita, pós-colheita e qualidade dos frutos. **Informe Agropecuário**, Belo Horizonte, v. 32, n. 265, p.41-51, dez. 2011.

MOTA, F. A. S. et al. Pirólise da Biomassa Lignocelulósica: uma revisão. **Revista Gestão Inovação e Tecnologias**, [s.l.], v. 5, n. 4, p.2511-2525, 3 dez. 2015. Associação Acadêmica de Propriedade Intelectual.

NASCIMENTO, A. R. et al. Síntese e caracterização de materiais mesoporosos modificados com níquel para a captura de CO₂. **Cerâmica**, [s.l.], v. 60, n. 356, p.482-489, dez. 2014. FapUNIFESP (SciELO).

NAVARRO-DÍAZ, H. J. et al. Macauba oil as an alternative feedstock for biodiesel: Characterization and ester conversion by the supercritical method. **The Journal Of Supercritical Fluids**, [s.l.], v. 93, p.130-137, set. 2014. Elsevier BV.

NOBRE, D. A. C. et al. Macaúba: Palmeira de Extração Sustentável para Biocombustível. **Colloquium Agrariae**, [s.l.], v. 10, n. 2, p.92-105, 20 dez. 2014. Associação Prudentina de Educação e Cultura (APEC).

OCANHA, A.C S.; FERRARI, R. A. Tecnologia para extração de óleo e produção de biodiesel de Macaúba. In: CONGRESSO INTERINSTITUCIONAL DE INICIAÇÃO, 5., 2011, Campinas. **Anais eletrônicos...** Campinas: Embrapa, 2011.

OOI, Y. Hydrothermal stability and catalytic activity of mesoporous aluminum-containing SBA-15. **Catalysis Communications**, [s.l.], v. 5, n. 8, p.441-445, ago. 2004. Elsevier BV.

PASA, T. L. B. et al. Produção de biodiesel do óleo da polpa de macaúba por catálise heterogênea e aplicação da superfície de resposta. in: I Congresso Nacional de Engenharia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 1., 2015, Campina Grande. **Anais...** Campina Grande: Realize Eventos e Editora, 2015. v. 1.

PAUL, L. et al. Catecholase activity of a manganese Schiff base complex functionalized over SBA-15 in aqueous heterogeneous medium. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 249, p.78-87, set. 2017. Elsevier BV.

PEDROSA, A. M. G. et al. Desenvolvimento de catalisadores bifuncionais para isomerização de n-prafinas. In: Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 3., 2004, Salvador. **Anais...**. Salvador: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, 2005. p. 1 - 5.

PHOTAWORN, S.; TONGURAI, C.; KUNGSANUNT, S. Process development of two-step esterification plus catalyst solution recycling on waste vegetable oil possessing high free fatty acid. **Chemical Engineering And Processing: Process Intensification**, [s.l.], v. 118, p.1-8, ago. 2017.

PIMENTA, T. V.; ANTONIASSI, R.; CAÑO ANDRADE, M. H. The Palm Tree Macauba Fruits: Improved Methodologies For Collecting The Fruit, Extraction and Characterization of its Oils. In: VI Congreso Argentino de Ingeniería Química, 2010, Mar del Plata. **Anais eletrônicos....** Buenos Aires: Asociación Argentino de Ingeniería Química, 2010.

PIRES, T. P. et al. Ecophysiological traits of the macaw palm: A contribution towards the domestication of a novel oil crop. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 44, p.200-210, jan. 2013.

RAJABI, F. et al. Cytosine-functionalized SBA-15 mesoporous nanomaterials: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 253, p.64-70, nov. 2017. Elsevier BV.

RENDEIRO, G. et al. **Combustão e Gaseificação de Biomassa Sólida: Soluções Energéticas para a Amazônia**. Brasília: Ministério de Minas e Energia, 2008.

RESENDE, M. O. et al. Desenvolvimento de sistema especialista para seleção de reatores de gaseificação de biomassa. **Revista Engenharia na Agricultura**, Viçosa, v. 25, n. 1, p.83-91, 31 mar. 2017.

REZZADORI, Katia et al. Effect of dense CO₂ on polymeric reverse osmosis and nanofiltration membranes and permeation of mixtures of macauba oil (*Acrocomia aculeata*) and CO₂. **Journal Of Membrane Science**, [s.l.], v. 481, p.195-206, maio 2015. Elsevier BV.

RIBEIRO, J. S. et al. Efficiency of heterogeneous catalysts in interesterification reaction from macaw oil (*Acrocomia aculeata*) and methyl acetate. **Fuel**, [s.l.], v. 200, p.499-505, jul. 2017.

RÍO, J. C. et al. Chemical composition and thermal behavior of the pulp and kernel oils from macauba palm (*Acrocomia aculeata*) fruit. **Industrial Crops And Products**, [s.l.], v. 84, p.294-304, jun. 2016. Elsevier BV.

RODRIGUES FILHO, S.; JULIANI, A. J. Sustentabilidade da produção de etanol de cana-de-açúcar no Estado de São Paulo. **Estudos Avançados**, [s.l.], v. 27, n. 78, p.195-212, 2013. FapUNIFESP (SciELO).

ROSTAMNIA, S; DOUSTKHAH, E; ZEYNIZADEH, B. Cationic modification of SBA-15 pore walls for Pd supporting: PdSBA-15/IL DABCO as a catalyst for Suzuki coupling in water medium. **Microporous And Mesoporous Materials**, [s.l.], v. 222, p.87-93, mar. 2016. Elsevier BV.

SANTOS, G. H. F; NASCIMENTO, R. S; ALVES, G. M. Biomassa como energia renovável no brasil. **Revista Uningá Review**, Maringá, v. 29, n. 2, p.06-13, mar. 2017.

SCHLEMMER, D.; SALES, M. J. A. Thermoplastic starch films with vegetable oils of Brazilian Cerrado. **Journal Of Thermal Analysis And Calorimetry**, [s.l.], v. 99, n. 2, p.675-679, 28 ago. 2009. Springer Nature America, Inc.

SCHWANKE, A. J.; C.PERGHER, S. B. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41: Uma Perspectiva Histórica, O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. **Perspectiva, Erechim**, v. 36, n. 135, p.113-125, set. 2012.

SHARMA, A; PAREEK, V; ZHANG, D. Biomass pyrolysis—A review of modelling, process parameters and catalytic studies. **Renewable And Sustainable Energy Reviews**, [s.l.], v. 50, p.1081-1096, out. 2015. Elsevier BV.

SILVA, G. N. **Uso da Secagem e Ozonização na Conservação Pós -Colheita de Frutos de Macaúba**. 2017. 110 f. Tese (Doutorado) - Curso de Fitotecnia, Departamento de Fitotecnia, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2017.

SILVA, L. N. et al. Biokerosene and green diesel from macauba oils via catalytic deoxygenation over Pd/C. **Fuel**, Belo Horizonte, p. 329-338. jan. 2016.

SILVEIRA, S. D. **Produção de Biodiesel de Óleo de Macaúba (Acrocomia aculeata) via Esterificação Seguida de Transesterificação Metílica com Catalisador básico**. 2014. 121 f. Tese (Doutorado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

SOUSA JUNIOR, F. S. et al. Qualidade do Óleo da Mamona Cultivada em Diferentes Altitudes no Rio Grande do Norte. **Revista Verde de Agroecologia e Desenvolvimento Sustentável: GRUPO VERDE DE AGRICULTURA ALTERNATIVA**, Mossoró, v. 5, n. 5, p.12-17, dez. 2010.

SOUZA, G. K. et al. Synthesis of ethyl esters from crude macauba oil (Acrocomia aculeata) for biodiesel production. **Fuel**, [s.l.], v. 165, p.360-366, fev. 2016. Elsevier BV.

SOUZA, V. H. A. et al. Aspectos sustentáveis da biomassa como recurso energético. **Revista Augustus**, [s.l.], v. 20, n. 40, p.105-123, 19 jan. 2016. Sociedade Unificada de Ensino Augusto Motta -UNISUAM.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Biocombustíveis a partir de óleos e gorduras: desafios tecnológicos para viabilizá-los. **Química Nova**, Brasília, v. 32, n. 3, p.768-775, 2009.

SUAREZ, P. A. Z. et al. Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica. **Química Nova**, Brasília, v. 30, n. 3, p.667-676, jun. 2007.

VESES, A. et al. Production of upgraded bio-oils by biomass catalytic pyrolysis in an auger reactor using low cost materials. **Fuel**, [s.l.], v. 141, p.17-22, fev. 2015. Elsevier BV.

VIEIRA, J. S. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. **Química Nova**, [s.l.], p.10-16, 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ).

VIEIRA, S. S. et al. Macauba palm (*Acrocomia aculeata*) cake from biodiesel processing: An efficient and low cost substrate for the adsorption of dyes. **Chemical Engineering Journal**, [s.l.], v. 183, p.152-161, fev. 2012. Elsevier BV.

VIEIRA, G. E. G. et al. Biomassa: uma visão dos processos de pirólise. **Revista Liberato**, Novo Hamburgo, v. 15, n. 24, p.168-177, dez. 2014.

VULTOS, D. A. A. N. **Desenvolvimento Sustentável**: A utilização do Biodiesel no Concelho do Seixal. 2012. 91 f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Ecologia Humana e Problemas Sociais Contemporâneo, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas, Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

XIE, W; ZHAO, L. Heterogeneous CaO–MoO₃–SBA-15 catalysts for biodiesel production from soybean oil. **Energy Conversion And Management**, [s.l.], v. 79, p.34-42, mar. 2014. Elsevier BV.

WANDECK, F. A.; JUSTO, P. G. A Macaúba, fonte energética e insumo industrial: sua significação econômica no Brasil. In: SIMPOSIO SOBRE O CERRADO, SAVANAS, 1988, Brasília, DF. **Anais...** Planaltina: EMBRAPA, CPAC, 1988. p.541-577.

WHITE, J. E.; CATALLO, W. J.; LEGENDRE, B. L. Biomass pyrolysis kinetics: A comparative critical review with relevant agricultural residue case studies. **Journal Of Analytical And Applied Pyrolysis**, [s.l.], v. 91, n. 1, p.1-33, maio 2011.

YANG, P.; GAI, S.; LIN, J. Functionalized mesoporous silica materials for controlled drug delivery. **Chemical Society Reviews**, [s.l.], v. 41, n. 9, p.3679-3698, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC).

ZAAFOURI, K. et al. Enhancement of biofuels production by means of co-pyrolysis of *Posidonia oceanica* (L.) and frying oil wastes: Experimental study and process modeling. **Bioresource Technology**, [s.l.], v. 207, p.387-398, maio 2016. Elsevier BV.

ZHAO, D. et al. Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science** (New York, N.Y.), v. 279, p. 548–552, 1998a.

ZHAO, D. et al. Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 120, p. 6024–6036, 1998b.

ZHOLOBENKO, V. L. et al. Initial stages of SBA-15 synthesis: An overview. **Advances In Colloid And Interface Science**, [s.l.], v. 142, n. 1-2, p.67-74, out. 2008. Elsevier BV.